MESSUNGEN DER DISSOZIATIONS-KONSTANTEN EINIGER BENZOLDERIVATE UND EINE BETRACHTUNG ÜBER DIE „ALLGEMEINE POLARITÄT" DER SUBSTITUENTEN.

UNTERSUCHUNGEN IN DER FLUOREN-9-REIHE.

Albert WASSERMANN.

MESSUNGEN DER DISSOZIATIONS-KONSTANTEN EINIGER BENZOLDERIVATE UND EINE BETRACHTUNG ÜBER DIE „ALLGEMEINE POLARITÄT" DER SUBSTITUENTEN.

UNTERSUCHUNGEN IN DER FLUOREN-9-REIHE.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 19.November 1926

von

Albert WASSERMANN

aus Wien.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN GEWIDMET !

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R.KUHN,

auf dessen Veranlassung und unter dessen stets hilfsbereiter und liebenswürdiger Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ferner danke ich

Herrn Geheimrat Professor Dr.R.WILLSTÄTTER

und

Herrn Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND.

INHALTSVERZEICHNIS.

MESSUNGEN DER DISSOZIATIONS-KONSTANTEN EINIGER BENZOLDERIVATE UND EINE BETRACHTUNG ÜBER DIE ALLGEMEINE POLARITÄT DER SUBSTITUENTEN.

THEORETISCHER TEIL. Seite

I. Die Affinitäts-Konstanten der Säuren und Basen in Abhängigkeit von den Substituenten 1

a) Der quantitative Faktor und das Prinzip der reziprok und abwechselnd induzierten Polaritäten 2

b) Affinitäts-Konstante und sterische Hinderung 5

c) Die allgemeine Polarität oder der „anionoide" und „kationoide" Charakter der Substituenten 7

II. Vergleich der allgemeinen Polarität der Methyl-, Hydroxyl-, Amin-, Chlor-, Carboxyl- und Nitro-Gruppe an der Benzoesäure, dem Phenol und dem Anilin.

a) Besprechung der Resultate; „amphotere Polarität" 9

b) Substitution und Beweglichkeit des Wasserstoff-Atoms, das der Substituent vertritt 21

c) Allgemeine Polarität elektrolytisch dissoziierter Substituenten und Abhängigkeit der polaren Wirkung von der Entfernung des Substituenten von dem Atom, auf das die Wirkung ausgeübt wird 22

III. Kurze Wiederholung 25

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Die Messmethode 27

II. Präparativer Teil 29

III. Die Messungen.

Die ersten Dissoziations-Konstanten der Oxy-Benzoesäuren in Wasser 31

Die zweiten Dissoziations-Konstanten der Oxy-Benzoesäuren in Wasser 33

Die Chlorphenole in 50-%igem Methylalkohol . . 35

Phenol in 50-%igem Methylalkohol 36

Die Säure-Dissoziations-Konstanten der Amino-phenole in Wasser 37

Seite

Die basischen Dissoziations-Konstanten der Amino-Phenole in Wasser 39

Die Chloraniline in 50-%igem Methylalkohol 41

Die Nitroaniline (Molekulare Leitfähigkeit) 45

UNTERSUCHUNGEN IN DER FLUOREN-9-REIHE.

I. 9-Acetyl-Fluorenol und Fluorenyl-O-Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure 49

II. 9-Propionyl-Fluorenol und Fluorenyl-O-Propionyl-Diphenylen-Glykolsäure 53

III. 9-Benzoyl-Fluorenol und Benzoyl-O-Diphenylen-Glykolsäure 53

IV. Der BARBIER'sche Fluorenäther 55

V. 9-Chlorfluoren und Fluorenyl-Phenylhydrazin 56

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. 1. Acetylierung des Fluorenalkohols 58
2. Darstellung des 9-Äthoxyfluorens 60
3. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure . . . 60
4. Darstellung und Analyse der Fluorenyl-O--Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure 63

II. 1. Darstellung der Fluorenyl-O-Propionyl-Diphenylen-Glykolsäure 65
2. Darstellung des 9-Propionylfluorenols . 66

III. 1. Darstellung des 9-Benzoylfluorenols . . 66
2. Darstellung der Benzoyl-O-Diphenylen-Glykolsäure 67
3. Darstellung der Formyl-Diphenylen-Glykolsäure 67

IV. 1. Darstellung des Fluorenyläthers nach BARBIER 68
2. Hochmolekulare Fluoren-Derivate 68

V. 1. Darstellung von 9-Chlorfluoren nach J.SCHMIDT und R.METZGER 69
2. Darstellung von 9-Chlorfluoren aus Fluorenalkohol und HCl 69
3. Darstellung von 9-Chlorfluoren aus Acetylfluorenol und HCl-Gas 69
4. Darstellung von 9-Bromfluoren 69
5. Reduktion von 9-Chlorfluoren 70
6. 9-Chlorfluoren und Essigsäureanhydrid . 70
7. Darstellung von Fluorenyl-Phenylhydrazin 70

MESSUNGEN DER DISSOZIATIONS-KONSTANTEN EINIGER BENZOLDERIVATE

UND EINE BETRACHTUNG ÜBER DIE „ALLGEMEINE POLARITÄT" DER SUBSTITUENTEN.

THEORETISCHER TEIL.

I.

Wenn wir in einer Säure oder in einer Base im negativen oder im positiven Ion z.B. ein H-Atom durch ein anderes Atom oder eine Atom-Gruppe ersetzen, so ändert sich auch die Kraft, die die Ionen auf einander ausüben. Das Maß dieser Kraft ist die Affinitäts-Konstante.

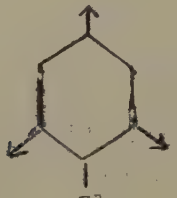
Die Aufgabe gesetzmässige Beziehungen zwischen der Affinitäts-Konstanten und der Natur und der relativen räumlichen Stellung der Substituenten herzustellen, hängt aufs Engste mit der Frage nach dem Wesen der chemischen Valenz zusammen und nach der Art, auf welche Valenzkräfte sich innerhalb eines Moleküls fortpflanzen.

Der erste, der die Aufmerksamkeit auf diese wichtigen Zusammenhänge lenkte, war B.FLÜRSCHHEIM in einer Arbeit "Über die relative Stärke von Sauren und Basen und die quantitative Verteilung der Affinität im Molekül."[1] In dieser Arbeit nimmt er an, dass die Dissoziationskonstante als Funktion der räumlichen Stellung und der Natur eines Substituenten sich aus drei charakteristischen Faktoren des Substituenten deuten lässt. Diese drei Faktoren lassen sich unabhängig von einander in ihrer relativen Grösse bestimmen und FLÜRSCHHEIM gibt auch Methoden an, wie die resultierende Wirkung aller drei Faktoren bestimmt werden kann.

---

1) Soc. 95, 718 (1909); 97, 84 (1910).
Vgl. auch eine kurze Zusammenfassung,
Chem. and Ind. 44, 246 (1925).

a) Der quantitative Faktor „q" behandelt das wichtige Problem der Übertragung der chemischen Valenz in den Atomen des organischen Moleküls. Hierbei geht FLÜRSCHHEIM von der WERNERschen Valenz-Vorstellung aus und unterscheidet dementsprechend „gesättigte und ungesättigte Atome und Atomgruppen", solche, die „mehr oder weniger Valenz beanspruchen", ohne sonst irgend eine andere Aussage über das Wesen der Valenzkräfte zu machen. Der Sättigungsgrad des Substituenten, also der Faktor „q" kann unabhängig von den anderen Faktoren bestimmt werden und zwar hat man zu entscheiden, ob der zu untersuchende Atomkomplex oder das Atom bei Substitution in Ortho-Para oder in Meta dirigiert.[1] Wenn ein Substituent mehr Valenz beansprucht als das Wasserstoffatom, so wird er in Ortho und Para dirigieren, beansprucht er weniger Valenz als das H-Atom, so dirigiert er in Meta, wie etwa folgendes Schema andeutet:



o-p-Substitution

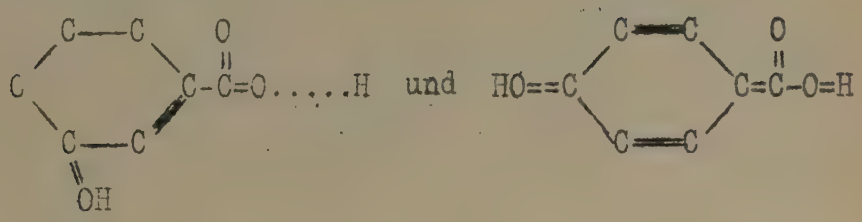
m-Substitution

Wo die dicken Pfeile sind, tritt „freie Valenz" auf und in diesen Stellen erfolgt Substitution. Dieser Faktor „q" bewirkt dann, dass Meta-oxybenzoesäure eine stärkere

---

1) J.pr.Chem. 66, 321 (1902); 71, 497 (1905); vgl.dazu die Stellungnahme HOLLEMANNs in „Die direkte Einführung usw." und J.pr.Chem. 74, 157 (1906), sowie die Entgegnung FLÜRSCHHEIMs, J.f.pr.Chem. 76, 165 (1907). Siehe ferner die Arbeiten von A.W.FRANCIS, Am.Chem.Soc. 48, 1631 (1926).

Säure als ihr Para-Isomeres ist, wie folgendes Schema andeuten soll:



wo die dicken Striche wieder grössere Valenzbeanspruchung bedeuten.

Seit nun auf der Basis des Bohrschen Atommodells eine etwas präzisere Fassung der Affinitätskräfte möglich geworden ist, haben verschiedene Forscher sich bemüht, auch die Valenz des organischen Moleküls auf elektrostatische Wirkungen zurückzuführen.[1] In diesem Bestreben leiten LAPWORTH[2] und KERMACK und ROBINSON[3] das Prinzip der abwechselnd induzierten Polaritäten" ab. Wird auf eine Atomfolge ein Zwang ausgeübt durch Einführung eines neuen Atoms, das infolge grösserer Kernladung auf die gemeinsamen, die Bindung bewirkenden Elektronen eine grössere Kraft ausüben kann, als ein Atom der ursprünglichen Atomfolge, so pflanzt sich dieser Zwang so fort und wird dabei ausgeglichen, dass die Atome abwechselnd einen positiven und negativen Charakter annehmen.[4] Es handelt sich dabei nur um

---

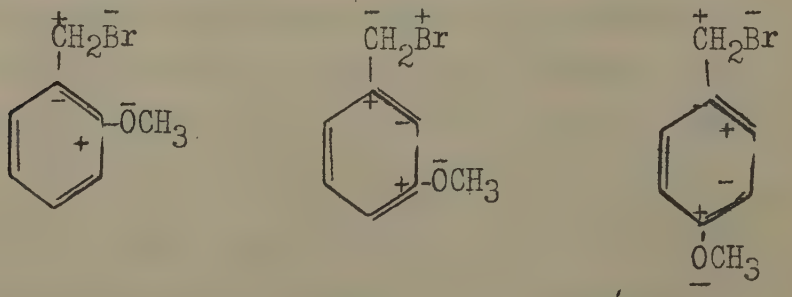
1) Über neuere Theorien der Valenz vergleiche: G.G.THOMSON, Phil.Mag. 27, 757 (1914); LEWIS, "The valence and the structure of atoms and moleculs," New York, 1923; ferner eine übersichtliche Zusammenstellung modernerer Arbeiten: "Neue Ausblicke der Valenztheorie" T.M.LOWRY, Bull.de la Soc.Chim. 35, 815 (1924) und "Die Elektronen-Theorie der Valenz", Trans.Farad.Soc. 19, 450 (1923).

2) Soc. 121, 416 (1922). 3) Soc. 121, 427 (1922).

4) vgl.auch ALLAN, OXFORD, ROBINSON, SMITH, Soc. Feb.1926 u. zwar S.401, Fussnote.

Elektronenverschiebungen und KERMACK und ROBINSON geben davon folgende anschauliche, allerdings schematische Vorstellung[1]:

Ist A das den Zwang ausübende Atom, das „Schlüsselatom", zieht also die die Bindung bewirkenden Elektronen stärker an als B, so wird das Oktet um B unstabil, es ist C möglich, die beiden B und C gemeinsamen Elektronen an sich zu ziehen und so geht es durch die ganze Atomfolge weiter, wodurch sich der abwechselnd „kationoide" und „anionoide"[2] Charakter der Atome erklärt. LAPWORTH und SHOESHMITH haben dann das Prinzip noch etwas verallgemeinert und gezeigt[3], dass die Tatsache, dass in den drei isomeren Methoxy-Benzylbromiden die Meta-Verbindung am schwersten zu hydrolysieren und am leichtesten zu reduzieren ist, sich aus ihrem Prinzip gemäss dem Schema erklären lässt:



---

1) Näheres vgl. die Arbeit von K.HOJENDAHL:"Induzierte abwechselnde Polaritäten in einer Kohlenstoffkette auf der Basis der Bohrschen Theorie". Soc. 125, 1381 (1924).

2) eine von LAPWORTH und ROBINSON eingeführte Bezeichnung. Vergleiche dazu auch HOJENDAHL, Soc. 125, l.c. und zwar S.1385.

3) Soc. 121, 1391; 123, 2828 (1923).

Hier wirkt nicht nur Halogen auf Sauerstoff, sondern auch umgekehrt Sauerstoff auf Halogen. Dies wird das „Prinzip der reziproken abwechselnd induzierten Polaritäten" genannt. SHOESHMITH und Mitarbeiter[1] konnten dann auch an anderen aromatischen Verbindungen von diesem Typus derartige Überlegungen experimentell bestätigen. ROBINSON und Mitarbeiter haben dann diese Theorie weiter zur Erklärung vieler aromatischer Substitutionserscheinungen benützt.[2] P.E.VERKADE[3] zeigte einen interessanten Zusammenhang dieser Theorie mit dem Energie-Inhalt stellungsisomerer Benzolderivate und weist auch in übersichtlicher Weise auf die Mängel der Theorie hin.

Wenn also auch die ursprüngliche Vorstellung über „q" nach FLÜRSCHHEIM, präziser gefasst wurde und Substitutionsexperimente, die er zur Stütze seiner Theorie ausführte, durch BACKER und INGOLD[4] sogar widerlegt wurden, so hat er doch in diesem Zusammenhang als erster eine Vorstellung von der a l t e r n i e r e n d e n Fortpflanzung der Affinitätskräfte im organischen Molekül entwickelt.

b) Der sterische Faktor „s". Nach Versuchen von V.MEYER, SUDBOROUGH u.a.[5], ist die Verseifungs-

---

1) Soc.125, 1312 u. 2278 (1924).
2) Soc.Feb.1926, S.376 ff.
3) Kon.Akad.von WETTENSCHAPPEN te Amsterdam 35, 492 (1926).
4) Soc. September 1926, S.2462.
5) B.27, 510, 1580, 3146; B.28, 189, 1258; B.29, 830, 839, 1397 und zahlreiche Publikationen von SUDBOROUGH und seinen Mitarbeitern, z.B. Soc.73, 81; Soc.75, 467; Soc.95, 315; ferner A.M.KELLAS, Ph.Chem.24, 221 (1897).

und Veresterungsgeschwindigkeit einer aromatischen Säure von der Natur der Ortho-Substituenten abhängig. Da nun die Reaktion

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$$
$$RNH_3^+ \rightleftarrows RNH_2 + H^+$$

von links nach rechts eine Verseifung darstellt, von rechts nach links eine Veresterung, ferner die Reaktion von links nach rechts monomolekular, die von rechts nach links dimolekular ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch dieselbe sterische Hinderung von links nach rechts und umgekehrt verschieden beeinflusst, wodurch die Änderung der Affinitäts-Konstanten durch die sterische Hinderung nach FLÜRSCHHEIM erklärt ist. Dieser Faktor, der für Para- und Meta-Stellung zu vernachlässigen ist, kann unabhängig von den anderen Faktoren durch Messung der Esterifizierungs- bezw. Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die interessanten Versuche, die OLIVIER[1] übrigens in letzter Zeit ausführte, indem er durch Messen der Verseifungsgeschwindigkeit des Chlors der Seitenkette zeigte, dass sterische Hinderung für Systeme $XC_6H_4CH_2Cl$, wo X = Chlor, Brom oder Jod sein kann, nicht besteht, mahnen zur sorgfältigen Revision, besonders aller derjenigen Theorien, die der sterischen Hinderung einen rein mechanischen Ursprung zuschreiben.[2]

---

1) Rec. März 1926, S.296; vgl.auch SHOESHMITH u. SLATER, Soc. 129, 214 ff. (1926).

2) Vgl. auch die Arbeiten von SIDGWICK, bes. Soc. 125, 527 (1924) und Soc. 107, 1202 (1915); A.MICHAEL, B.42, 310 (1909); ferner P.E.VERKADE, l.c.

c) Der dritte Faktor, der für die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von Natur und Stellung der Substituenten massgebend ist, ist der polare Effekt oder wie LAPWORTH es nennt, die allgemeine Polarität der Substituenten oder ihr „anionoider" und „kationoider Charakter". Während „q" eine alternierende Kraftübertragung d u r c h die Atomkette betrifft, handelt es sich hier um den Einfluss, den der Substituent infolge der ihm innewohnenden speziellen Art der Affinität auf das Molekül ausübt. Das Säure-Anion oder das basische Kation wird in seiner Acidität bezw. Basizität durch den Substituenten also auch unabhängig von „q" verändert. Der Gegensatz Meta einerseits und Para-Ortho anderseits, der für die alternierende Wirksamkeit von „q" so charakteristisch ist, besteht für „p" nicht.[1)]

Um diesen Faktor „p" grössenordnungsmässig für die einzelnen Substituenten zu bestimmen und unabhängig von den anderen Faktoren, verfährt FLÜRSCHHEIM[2)] folgendermassen: „s" ist für isomere Benzolderivate wie gesagt in meta und para zu vernachlässigen, „q" wirkt in meta entgegengesetzt wie in para. Um „p" in willkürlichen Einheiten, die sich auf die unsubstituierte Säure bzw. Base beziehen, zu erhalten, verwendet FLÜRSCHHEIM folgenden Ansatz:

$$\text{„p"} = \frac{K_{\text{Meta-substituiert}} + K_{\text{Para-substituiert}}}{2\, K_{\text{unsubstituiert}}}$$

---

1) vgl. LEWIS, l.c., S.85, 139.

2) Soc. 95, l.c. u.zwar S.726.

Hierbei ist willkürlich „p" eines H-Atoms = 1 gesetzt und der Unterschied des direkten Einflusses auf das an der Dissoziation beteiligte Atom von Para und Meta vernachlässigt. Durch A d d i t i o n von K_{Meta} und K_{Para}, und das ist wesentlich, wird „q" ausgeschaltet, welche Vorstellung auch immer man sich von ihm macht, nur vorausgesetzt, dass eine a l t e r n i e r e n d e Kraftübertragung stattfindet.[1)]

In dieser Gleichung sind als weitere Voraussetzungen enthalten, dass der alternierende Einfluss sich ungeschwächt[2)] durch die Kohlenstoffkette fortpflanzt, ferner, dass die Wirkung von „p", abgesehen von ausserhalb des Atoms bestehenden Wirkungen, für Meta und Para gleich ist. Man kann also dem, nach obiger Gleichung berechneten Wert von „p" als Absolutwert nur nach Berücksichtigung aller dieser Voraussetzungen Bedeutung zuerteilen.

Man könnte also den so sehr schwankenden und unpräcisen Begriff der „Negativität" und „Positivität" als eine Grösse festlegen, die für die betrachteten Substituenten charakteristisch ist. Diese wichtige Annahme ist eines der Fundamente der FLÜRSCHHEIMschen Ansichten. Zu seiner Deutung der Dissoziations-Konstanten bestimmt FLÜRSCHHEIM diese Grösse für verschiedene Substituenten auf obige Weise, indem er als Stammsubstanz die Benzoesäure verwendet; er kommt zu fol-

---

1) ALLAN, OXFORD, ROBINSON u. SMITH, l.c. u.zwar S.406.

2) Vgl. dazu K.HOJENDAHL, Soc.125, l.c. u. zwar S. 1386 u. 1387.

genden Resultaten:[1]

NH_2 = 0,2
CH_3 = 0,8
OH = 1
Cl = 2
NO_2 = 6

Diese Werte werden dann weiter zur Deutung der Dissoziations-Konstanten einer grossen Zahl, teilweise sehr kompliziert zusammengesetzter Verbindungen verwendet. Diese Zahlen bedeuten: Ersetzt man in der Amino-Benzoesäure die NH_2-Gruppe z.B. durch NO_2, so bewirkt diese ohne Berücksichtigung der verschiedenen Kraft, des Affinitätsbetrages „q", der dann zwischen Kohlenstoff und Stickstoff wirkt, dass die NO_2-Gruppe infolge einer ihr konstant innewohnenden Eigentümlichkeit, ihres „anionoiden" Charakters, die Acidität etwa 30-mal erhöht.

II.

a) Da es theoretisch von grossem Interesse ist, ganz abgesehen von den von FLÜRSCHHEIM benützten Schlüssen, ob der Begriff der Positivität oder Negativität eines Substituenten, wirklich eine dem Substituenten innewohnende Eigentümlichkeit ist, wurde in dieser Arbeit derselbe Einfluss der CH_3-, OH-, Cl-, NH_2-, COOH-, NO_2-Gruppe, der von FLÜRSCH-

---

1) Vgl. zu diesen Werten auch die Arbeit von RÜLE u. PATERSON, Soc. 125, 2155 (1924), wo man auch weitere diesbezügliche Arbeiten angegeben findet.

HEIM auf die Benzoesäure geprüft wurde, auch auf das Phenol und Anilin untersucht. Die folgende Tabelle (S.11) gibt von den gefundenen Resultaten einen Überblick. In dieser Tabelle stehen in Spalte 1, 6 und 11 die Namen der untersuchten Säure, bzw. Base. In Spalte 2, 7 und 12 die negativen dekadischen Logarithmen der Dissoziations-Konstanten, in Spalte 3, 8 und 13 die Dissoziations-Konstanten, in Spalte 4, 9 und 14 die Temperatur und in Spalte 5, 10 und 15 die Literaturangabe[1], nach der die Werte benützt wurden, sofern sie nicht aus dieser Arbeit stammten. Die Werte der ersten sechzehn Horizontalreihen beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel, während die untersten drei Horizontalreihen für 50 proz. Methylalkohol gelten und nur untereinander vergleichbar sind. Die Spalten 16, 17 und 18 stellen die Grösse des polaren Effektes im Vergleich zum H-Atom dar, wie er nach der FLÜRSCHHEIMschen Gleichung berechnet wird. In der Spalte 16 wird dies für die Substituenten NH_2, CH_3, OH, Cl, COOH und NO_2 an der Benzoesäure ausgeführt; diese Resultate hat, wie schon gesagt, FLÜRSCHHEIM erhalten.[2] In der nächsten Spalte 17 werden dieselben Substituenten mit Phenol als Stammsunstanz untersucht und jetzt ihr polarer Effekt auf dieselbe Weise berechnet. Während bei der Benzoesäure

$$"p"_{NH_2} : "p"_{H} = 0{,}2 : 1$$ [3] ist, die NH_2-Gruppe

---

1) L.B. = LANDOLT-BÖRNSTEIN, Auflage 1923.
2) Der Grössenordnung nach.
3) p" mit Index bedeutet also die polare Wirkung des betreffenden Substituenten, den der Index angibt. Alle Verhältnisse der p-Werte sind nur der Grössenordnung nach angegeben, die genaueren Zahlen sind aus der Tabelle zu entnehmen.

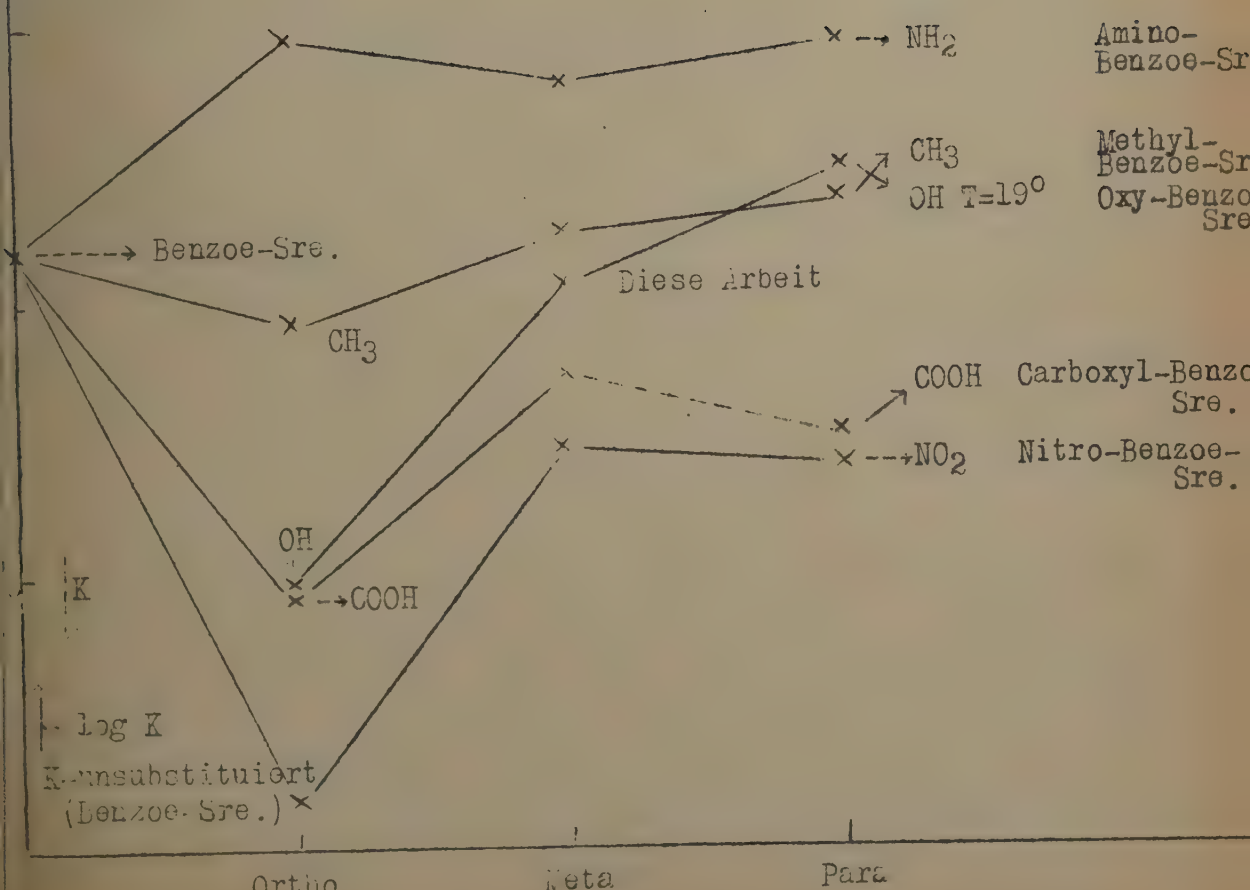
T A B E L L E .

1	2	3	4	5	6	7
N a m e	-log K	K	T	Literatur	N a m e	-log K
Benzoe-Säure	4,18	$6,6 \cdot 10^{-5}$	25°	L.B.	Phenol	10,14
Ortho-Amino-Benzos-Säure	4,95	$1,1 \cdot 10^{-5}$	25°	"	Ortho-Amino-	9,71
Meta-Amino-. ---	4,79	$1,6 \cdot 10^{-5}$	25°	"	Meta-Amino-	9,87
Para-Amino-. ---	4,95	$1,2 \cdot 10^{-5}$	25°	"	Para-Amino-	10,30
Ortho-Oxy -Benzoe-Säure	2,97	$1,1 \cdot 10^{-3}$	19°	Diese Arbeit	Brenzcatechin	9,85
Meta-Oxy -	4,06	$8,6 \cdot 10^{-5}$	19°	" "	Resorcin	9,81
Para-Oxy -	4,48	$3,3 \cdot 10^{-5}$	19°	" "	Hydrochinon	10,35
Ortho-Methyl -	3,92	$1,2 \cdot 10^{-4}$	25°	L.B.	Ortho-Kresol	10,20
Meta-Methyl -	4,25	$5,6 \cdot 10^{-5}$	25°	"	Meta-Kresol	10,01
Para-Methyl -	4,37	$4,3 \cdot 10^{-5}$	25°	"	Para-Kresol	10,17
Ortho-Phtal-Säure	2,91	$1,2 \cdot 10^{-3}$	25°	"	Salizyl-Sre. II.Stufe	13
Meta-Phtal -	3,54	$2,9 \cdot 10^{-4}$	25°	"	Meta-Oxy-Benzoe-Säure	9,93
Para-Phtal -	3,51	$3,1 \cdot 10^{-4}$	25°	Wegscheider M. 23 S.310	Para-Oxy-Benzoe-Säure	9,32
Ortho-Nitro-Benzoe-Sre.	2,17	$6,3 \cdot 10^{-3}$	25°	L.B.	Ortho-Nitro-Phenol	7,17
Meta-Nitro -	3,45	$3,3 \cdot 10^{-4}$	25°	"	Meta-Nitro-Phenol	8,28
Para-Nitro -	3,39	$4,0 \cdot 10^{-4}$	25°	"	Para-Nitro-Phenol	7,15
Benzoe-Säure	5,50	$3,18 \cdot 10^{-6}$	20°	S.	Phenol	10,91
Meta-Chlor -	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$	18°	"	Meta-Chlor-Phenol	9,71
Para-Chlor -	5,00	$1,0 \cdot 10^{-5}$	18°	"	Para-Chlor-Phenol	10,33

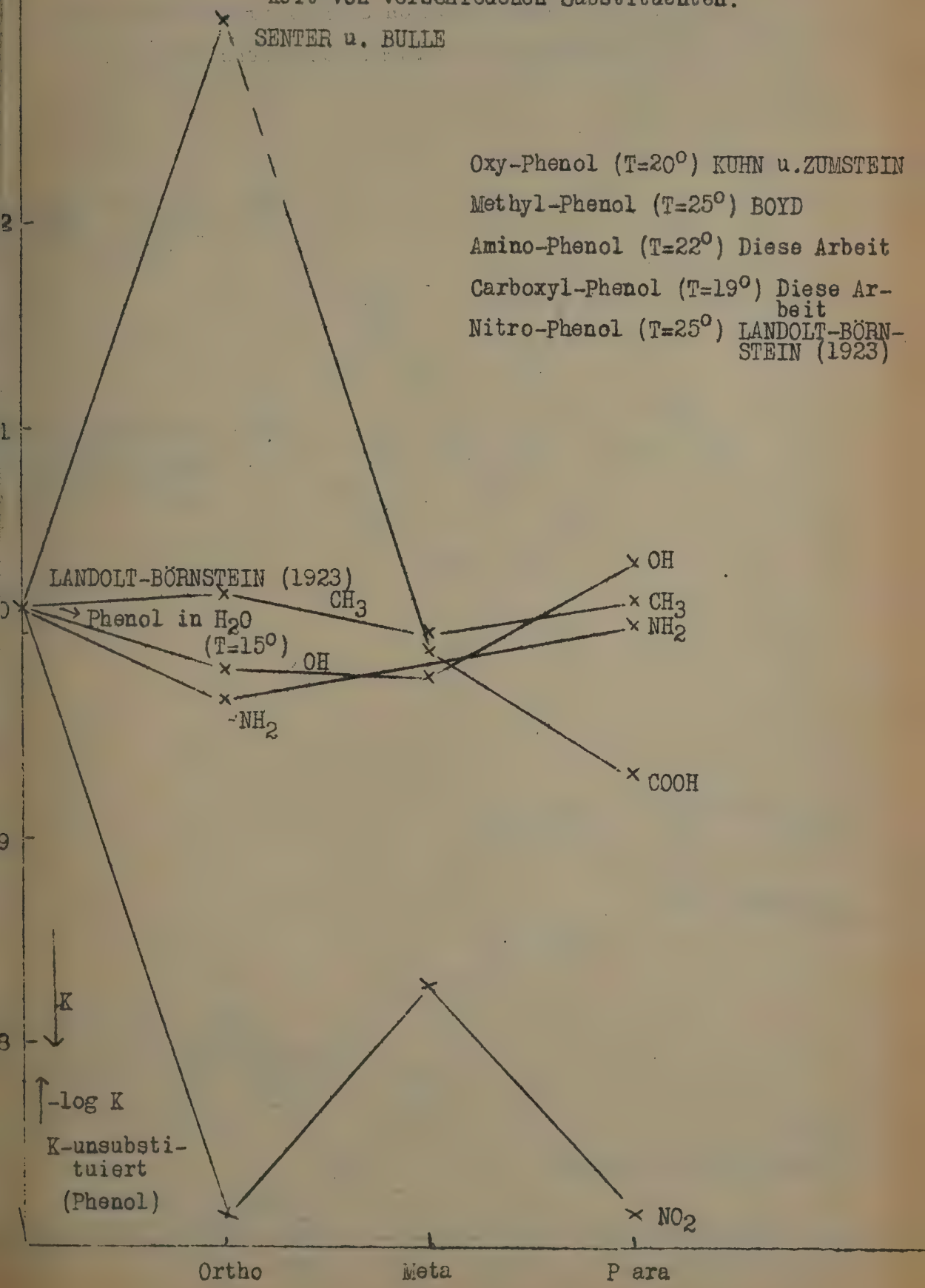
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	T	Literatur	N a m e	-log K	K	T	Literatur	Karboxyl	Hydroxyl	Amin
$,3 \cdot 10^{-11}$	15°	L.B.	Anilin	9,34	$4,6 \cdot 10^{-10}$	25°	L.B.			
$,9 \cdot 10^{-10}$	22°	Diese Arbeit	Ortho-Phenilen-Diamin	4,60	$3,2 \cdot 10^{-10}$	20°	KUHN u. ZUM-STEIN B.59 S.493	0,2	1,2	13,8
$,3 \cdot 10^{-10}$	22°	" "	Meta- (siehe S.39)	5,02	$7,6 \cdot 10^{-10}$	20°				
$,0 \cdot 10^{-11}$	22°	" "	Para- " "	6,23	$1,2 \cdot 10^{-8}$	20°				
$,0 \cdot 10^{-10}$	20°	KUHN u. ZUM-STEIN unveröffentlicht	Ortho-Amino-Phenol	9,41	$3,9 \cdot 10^{-10}$	21°	Diese Arbeit			
$,5 \cdot 10^{-10}$	20°		Meta-Amino-	9,86	$1,4 \cdot 10^{-10}$	21°		0,90	1,3	3,4
$,5 \cdot 10^{-11}$	20°		Para-Amino-	8,53	$3,0 \cdot 10^{-9}$	21°	"			
$,63 \cdot 10^{-10}$	25°	BOYD	Ortho-Toluidin	9,49	$3,3 \cdot 10^{-10}$	25°	L.B.			
$,98 \cdot 10^{-10}$	25°	Soc. 107 S. 1 540 (1915)	Meta-Toluidin	9,23	$6,0 \cdot 10^{-12}$	25°	"	0,8	1,1	2,2
$,67 \cdot 10^{-10}$	25°		Para-Toluidin	8,7	$2,0 \cdot 10^{-9}$	25°	"			
10^{-13}	25°	L.B.	Ortho-Amino-Benzoe-Sre.	11,85	$1,4 \cdot 10^{-12}$	25°	"			
$,2 \cdot 10^{-10}$	19°	Diese Arbeit	Meta-Amino-	10,92	$1,2 \cdot 10^{-11}$	25°	"	4,5	4,1	1,5·10
$,8 \cdot 10^{-10}$	19°	" "	Para-Amino-	11,64	$2,3 \cdot 10^{-12}$	25°	"			
$,8 \cdot 10^{-8}$	25°	L.B.	Ortho-Nitro-Anilin	14,3	$6,0 \cdot 10^{-15}$	25°	FARMER u. WARTH Soc.85 S.1726	5,5	$5,2 \cdot 10^{-2}$	4,5·10
$,3 \cdot 10^{-9}$	25°	" "	Meta-Nitro-	11,4	$4,0 \cdot 10^{-12}$	25°				
$,0 \cdot 10^{-8}$	25°	" "	Para-Nitro-	12,9	$1 \cdot 10^{-13}$	25°				
$,2 \cdot 10^{-11}$	20°	Diese Arbeit	Anilin	siehe S. 44.		18°	Diese Arbeit			
$,9 \cdot 10^{-10}$	20°	" "	Meta-Chlor-Anilin	"	"	21°		3,7	9,9	1,4.10
$,7 \cdot 10^{-11}$	20°	" "	Para-Chlor-Anilin	"	"	21°	"			

I..Die Dissoziationskonstanten einiger Benzol-Carbonsäuren in Abhängigkeit von verschiedenen Substituenten.

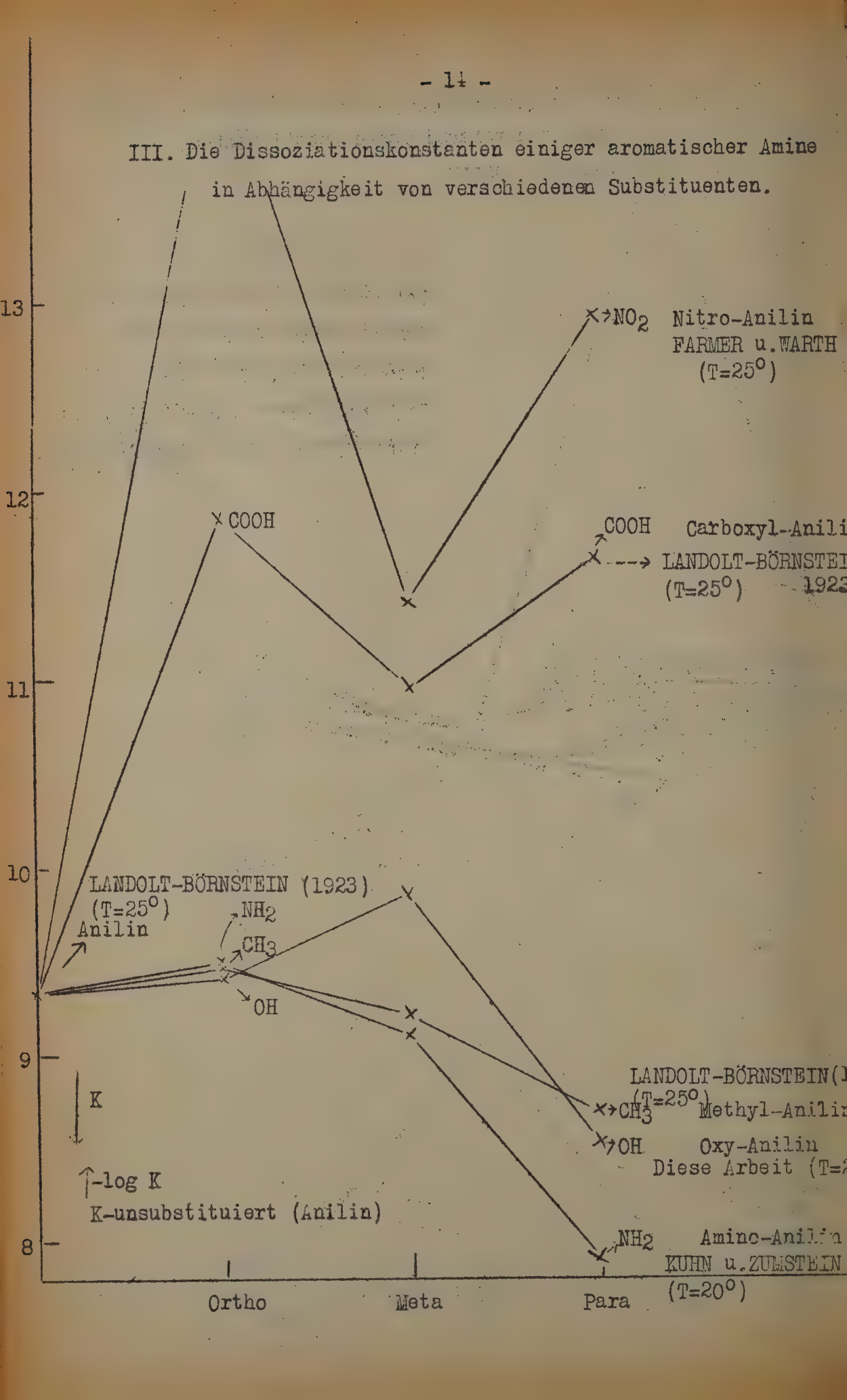
Die Werte dieser Tabelle entstammen LANDOLT-BÖRNSTEIN (1923) mit Ausnahme der Oxybenzoe-Säuren (wo keine Temperaturangabe gilt 25°).



II. Die Dissoziations-Konstanten einiger Phenole in Abhängigkeit von verschiedenen Substituenten.



III. Die Dissoziationskonstanten einiger aromatischer Amine in Abhängigkeit von verschiedenen Substituenten.



also „kationoid" wirkt, gilt für Phenol

$$„p"_{NH_2} : „p"_{H} = 1{,}2 : 1$$; also hier wirkt

die NH_2-Gruppe „anionoid". Bei der Benzoesäure ist

$$„p"_{NH_2} : „p"_{CH_3} = 2 : 8$$ bei Phenol

$$„p"_{NH_2} : „p"_{CH_3} = 1{,}2 : 1{,}1$$ während bei der Benzoesäure

$$„p"_{NH_2} : „p"_{OH} = 1 : 4{,}5$$ ist, gilt für Phenol

$$„p"_{NH_2} : „p"_{OH} = 1 : 1$$

In derselben Weise lassen sich vergleichen:

Benzoesäure . . . . $„p"_{H} : „p"_{Cl} = 1 : 3{,}7$

Phenol . . . . . $„p"_{H} : „p"_{Cl} = 1 : 9{,}9$

Benzoesäure . . . . $„p"_{OH} : „p"_{CH_3} = 0{,}9 : 0{,}8$

Phenol . . . . . $„p"_{OH} : „p"_{CH_3} = 1{,}3 : 1{,}1$

Auf die entsprechenden Werte der Karboxylgruppe wird kein besonderes Gewicht gelegt, weil der Wert der Terephtalsäure nur mittelbar bestimmt ist.[1] Dagegen gilt

Benzoesäure . . . . $„p"_{NH_2} : „p"_{NO_2} = 1 : 27$

Phenol . . . . . $„p"_{NH_2} : „p"_{NO_2} = 1 : 270$

Beim Anilin ergeben sich interessante Zahlen. Während der „kationoide" Charakter der NH_2-Gruppe bei der Benzoesäure durch $„p"_{H} : „p"_{NH_2} = 1 : 0{,}2$ ausgedrückt wird,

---

1) Phys.Chem. 3, 377 (1899); vgl. auch WEGSCHEIDER, M 23, 310 (1902).

wird dieses Verhältnis beim Anilin p_H : p_{NH_2} = 1 : 14.

Beim Anilin ist zu beachten, dass die der Benzoesäure und dem Phenol entsprechenden Zahlenverhältnisse umgekehrt sind. Denn eine „kationoide" Gruppe, die die Benzoesäure und das Phenol schwächt, verstärkt die Basizität des Anilins.

Aus obigen Zahlen ist zu sehen, dass die NH_2-Gruppe beim Anilin und bei der Benzoesäure „kationoid" wirkt, beim Phenol jedoch „anionoid". Während doe OH-Gruppe bei der Benzoesäure „kationoid" ist und beim Phenol schwach „anionoid", gilt für Anilin p_H : p_{OH} = 1 ; 3,4 ; sie wirkt also hier deutlich „kationoid". CH_3 ist bei der Benzoesäure „kationoid", beim Phenol schwach „anionoid", beim Anilin „kationoid" und zwar p_H : p_{CH_3} = 1 : 2,2. Ferner sehen wir

Phenol	p_H	: p_{Cl}	= 1 : 9,9
Anilin	p_H	: p_{Cl}	= 7 : 1
Phenol	p_{NH_2}	: p_{COOH}	= 1,2 : 4,1 [1]
Anilin	p_{NH_2}	: p_{COOH}	= 900 : 1
Phenol	p_{NH_2}	: p_{NO_2}	= 1 : 270
Anilin	p_{NH_2}	: p_{NO_2}	= 3000 : 1

Auf dieselbe Weise wie hier Phenol mit Anilin verglichen wurde, lässt sich Anilin mit Benzoesäure vergleichen. Ferner lässt sich jeder Wert aus Spalte 16, 17 u.

---

1) Allerdings spielt bei dieser Zahl die elektrolytische Dissoziation der Karboxyl-Gruppe eine grosse Rolle.

18 noch mit „p_H" vergleichen. Die entsprechenden Gleichungen, sowie auch alle weiteren Kombinationen, die aus der Tabelle zu entnehmen sind, werden hier nicht eigens angeführt.

Weiter wurden zur grösseren Übersicht aller Dissoziations-Konstanten drei graphische Darstellungen angefügt. Die Ordinaten sind die negativen dekadischen Logarithmen, die Dissoziationskonstante fällt also mit steigender Ordinate. Auf der Abszisse sind zuerst die unsubstituierten Stammsubstanzen und dann das Ortho-, Meta- u. Para-Derivat aufgetragen. Der von der Stammsubstanz ausgehende Linienzug gibt also die Änderung der Dissoziations-Konstanten für die verschiedenen Substituenten in ortho, meta und para an.[1] In den graphischen Darstellungen sind nur die Messungen in Wasser angeführt, also die Werte der ersten 16 Horizontalreihen von Tabelle S.11.

Auf Grund dieser Überlegungen[2] ergibt sich, wie sehr das, was man gewöhnlich als positivierend oder negativierend in einem Substituenten anspricht, eine schwankende und unsichere Grösse ist. Wenn die Chlor-, Karboxyl- und Nitrogruppe bei den untersuchten Verbindungen wenigstens ihrem Ruf als „anionoide" Gruppen treu geblieben sind (wie grosse Unterschiede in dieser Funktion zum Ausdruck kommen, wurde ja ge-

---

1) Die Werte für Resorzin, Hydrochinon und Brenzkatechin, die zweiten Dissoziations-Konstanten dieser Verbindungen, die noch erwähnt werden, und die Vakuumelektrode, mit der diese Verbindungen gemessen wurden, und die auch bei der Messung des Para-Amino-Phenols verwendet wurde, entstammen einer noch unveröffentlichten Arbeit von KUHN u. ZUMSTEIN; die Werte wurden mir von Herrn Prof. Dr. KUHN freundlichst mitgeteilt. Auf diesbezügliche Einzelheiten bin ich nicht eingegangen und verweise auf die demnächst zu erscheinende Arbeit.

2) Vergl. dazu WEGSCHEIDER M. 23, S.287 u. zwar 288 (1902).

zeigt), so ergibt sich weiter, dass man bei der NH_2-, OH- oder bei der CH_3-Gruppe nicht berechtigt ist zu sagen, diese Gruppe sei „anionoid" oder „kationoid". Je nach der Verbindung kann der Einfluss dieser Gruppen sich verändern, man könnte bei ihnen von einer „amphoteren Polarität" sprechen.

In der Gleichung zur Berechnung von p ist die Annahme enthalten, dass vom Para keine spezielle Kräftewirkung ausgehe,[1] etwa unter der Vorstellung eines diagonalen Kräfteausgleichs. Jedoch würde auch unter dieser Annahme das erhaltene Resultat nicht beeinflusst werden, da ja immer nur dieselben Substituenten bei den verschiedenen Verbindungen betrachtet werden. Würde die NO_2-Gruppe z.B. in para-Nitrobenzoesäure ihren „anionoiden" Einfluss von Para anders übertragen als von Meta, so müsste sie dies im Falle des para-Nitrophenols z.B. ebenso tun. Unter Annahme eines dem Substituenten konstant innewohnenden polaren Charakters, müssten dann trotz dieser Vorstellung vergleichbare Werte herauskommen. Wenn man aber annimmt, dass die Kraftübertragung von Verbindung zu Verbindung wechselt, so drückt man obige Überlegungen nur in andern Worten aus, d.h. die Annahme einer dem Substituenten eigentümlichen konstanten Polarität verliert ihren Sinn. FLÜRSCHHEIM[2] kommt nun durch Vergleich des meta-Bromanilins mit den entsprechenden Nitro- und Chloranilinen zu dem Schluss, dass die Wirkung des polaren Effekts abhängig ist von dem Affinitätsbetrag, mit dem der Substituent gebunden ist, also $p = f(q)$. Diese Annahme im Zusammenhang mit der besprochenen Diagonal-

---

1) Soc. 97, l.c. u. zwar S.85.
2) Soc. 97, l.c. u. zwar S.88.

Wirkung von Para kann FLÜRSCHHEIM zwar dazu benützen, die Wirkungen verschiedener Substituenten untereinander zu vergleichen, z.B. zu erklären, warum para-Bromanilin schwächer ist als para-Chloranilin, aber an obigen Überlegungen, die sich ja nur auf d i e s e l b e n Substituenten beziehen, ändert dies nichts.

Aus demselben Grunde spielen bei unseren Überlegungen auch die in der FLÜRSCHHEIMschen Gleichung steckenden Voraussetzungen, die auf S.9 erwähnt wurden, keine Rolle.

SHOESMITH und Mitarbeiter haben (Soc.129, S.214 l.c.) Verbindungen des Typus X $C_6H_4CH_2Br$ in der Weise untersucht, während dass X = CH_3, OCH_3, Cl, Br, F usw. in para, meta und ortho steht, jeweils die Verseifungsgeschwindigkeit und die Reduktionsgeschwindigkeit des Brom der Seitenkette gemessen wurde. Auf die so bestimmte Beweglichkeit des Br-Atoms wenden sie dann im Prinzip dieselben Überlegungen wie FLÜRSCHHEIM zur Deutung seiner Dissoziations-Konstanten an[1] und kommen so zu einem Vergleich der allgemeinen Polarität obiger Substituenten. Nun ergibt es sich selbstverständlich, dass diese so verglichene allgemeinere Polarität nur für die untersuchte Verbindung gilt. In einer beliebigen anderen Verbindung wird die grössenordnungsmässige Reihenfolge stark von der festgelegten abweichen, ev. könnte sich die Reihenfolge sogar umkehren.

Die Annahme, dass die allgemeine Polarität eine dem Substituenten konstant inne wohnende Grösse

---

1) Hier handelt es sich um die Beweglichkeit des H- bezw. OH-Ions.

ist, beherrscht viele FLÜRSCHHEIM'schen Gedanken, ebenso wurde sie von vielen Autoren bei Betrachtung von Substitutionsexperimenten im Benzolkern gemacht.[1] Es soll nur eine Arbeit von ROBINSON und Mitarbeitern[2] in diesem Zusammenhang erwähnt werden. In dieser Arbeit wird aus der relativen Leichtigkeit, mit der ein Substituent in einem Benzolderivat angreift, auf den "anionoiden" oder "kationoiden" Charakter eines schon vorher im Benzol vorhandenen Substituenten geschlossen. Nachdem, was bis jetzt gesagt wurde, ergibt sich daraus, dass "p" dieses von vornherein vorhandenen Substituenten bestimmbar wäre,[3] aber nur für die betreffende Verbindung, durchaus nicht in irgend einem, von dieser Verbindung unabhängigem, wenn auch sonst relativem Maß.[4]

Dieselbe Annahme der dem Substituenten unabhängig von der Verbindung, auf die er wirkt, innewohnenden Polarität macht auch M.BETTI.[5] Er kondensiert Naphtyl-Benzylamin und ähnliche Verbindungen mit substituierten Aldehyden und vergleicht den Einfluss der im Aldehyd vorhandenen Substituenten auf die Drehung der Kondensationsverbindung mit dem Einfluss dieser selben Substituenten auf die Dissoziations-Konstanten der den Aldehyden entsprechenden Karbonsäuren. Dass derartige Schlüsse unstatthaft sind, ergibt sich aus dem bis jetzt Gesagten von selbst.

---

1) FLÜRSCHHEIM, J.pr.Ch.76, 200 (1907); Soc. Juni 1926, S.1562.
INGOLD and INGOLD, Soc. Juni 1926, S.1305 u.1310.

2) ROBINSON und Mitarbeiter, Soc.Febr.1926, l.c. u. zwar S.410.

3) Vergl. auch die Arbeit von RULE u. PATTERSON, l.c.

4) Dabei wäre vorauszusetzen, dass die "relative Leichtigkeit der Substitution" einigermassen exakt gemessen werden kann.

5) Gazz. 53, 417 (1923).

5) In einer Reihe von Arbeiten, deren Resultate unter dem Titel „Parallele zwischen Beweglichkeit des H-Atoms des Benzolkerns und des Chloratoms der Seitenkette" diskutiert werden, prüft OLIVIER[1] die Verseifungsgeschwindigkeit des Cl-Atoms der Seitenkette in Verbindungen des Typus X $C_6H_4CH_2Cl$, wenn X in ortho, meta oder para steht und der Reihe nach Cl, Br, J, CH_3, COOH oder NO_2 ist. Er findet, dass die Verhältnisse für Halogen und Methyl so sind, dass die Verseifungsgeschwindigkeit für X in para und ortho grösser als für X in meta ist, dagegen für Carboxyl und Nitro, für X in meta grösser als für X in ortho und para. Da die Verseifungsgeschwindigkeit das Maß der Beweglichkeit der Cl-Gruppe ist, schliesst OLIVIER, dass das der CH_2Cl-Gruppe entsprechende H-Atom im Benzolkern dieselbe Beweglichkeit hat wie das Cl der Seitenkette, weil Substitution bei Halogen und Methyl in der Reihenfolge para und ortho ... .. meta erfolgt und bei Carboxyl und Nitro in der Reihenfolge meta ..... ortho und para. Die Voraussetzung OLIVIERs ist also, dass dort, wo am meisten Substitution erfolgt, das beweglichste H-Atom vorhanden ist.

Die Beweglichkeit des Cl in der CH_2Cl-Gruppe ist nun ebenso wie die Dissoziations-Konstante einer Säure oder Base von den vorher besprochenen Faktoren „p", „q" und „s" des Substituenten abhängig. Wie das Resultat der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Chlors der Seitenkette zeigt, ist „p", „q" und „s" von Methyl und Halogen so, dass die Beweglichkeit in para und ortho grösser als meta zustande kommt. Ersetzt man nun CH_2Cl durch H und betrachtet

1) Rec. 42, 775 (1923).

so wie früher die Beweglichkeit von Cl, jetzt die von H, so ergibt sich zuerst trotz der Versuche des Autors[1] nicht, dass das H-Atom in derselben Weise sterisch unbeeinflusst bleibt, wie dies für das Cl-Atom der Seitenkette in Bezug auf Cl, Br und J des Kerns bewiesen wurde. Ferner wird, nachdem was über „p" gesagt wurde, dieses in unübersichtlicher Weise verändert. Auch wenn wir Betrachtungen über die Änderung von „s" aus dem Spiele lassen, so ergibt sich schon allein aus der Änderung des Faktors „p", dass über die Beweglichkeit des H-Atoms des Kerns im Vergleich zu der des Cl-Atoms der Seitenkette nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.[2]

c) In seiner letzten Publikation[3] betont FLÜRSCHHEIM ausdrücklich, dass elektrolytisch dissoziierte Substituenten den grössten polaren Einfluss haben. In Spalte 16 ist der Wert der Terephtalsäure indirekt bestimmt worden; ausserdem könnte man hier sagen, dass die Dissoziation in zweiter Stufe verhältnismässig sehr gering ist, dasselbe gilt für Spalte 18 im Falle der Säure-Dissoziations-Konstanten der Amino-Benzoesäure. In Spalte 17 im Falle der Oxy-Benzoesäuren ist dies aber nicht der Fall. Hier fungiert die Carboxyl-Gruppe als verhältnismässig sehr stark dissoziierter Substituent, und der berechnete polare Effekt des Carboxyl-Ions ist in diesem Zusammenhang sicher von Interesse. Betrachten wir nun die Salizylsäure, so sehen wir, dass dieselbe in zweiter Stufe ausserordentlich schwach ist. Diese Wirkung muss durch

---

1) Rec. März 1926, l.c.; vgl. auch SHOESMITH u. SLATER, Soc. 129, l.c., S. 214.

2) Nach OLIVIER müsste z.B. auch Nitrobenzol leichter nitriert werden als Benzol und Dinitrobenzol leichter als Nitrobenzol.

3) Soc. Juni 1926, l. c. S.1562.

eine direkte Feldwirkung des elektrolytisch dissoziierten Substituenten zustande kommen. Diese Wirkung ist nicht nur nicht identisch mit der polaren Wirkung, die das COO^--Ion auf das gesamte Anion ausübt, sondern sie scheint sogar eine dem polaren Effekt entgegengesetzte Wirkung zu sein, die stark von der Entfernung abhängt. Die rasche Abnahme mit der Entfernung ergibt sich aus einem Vergleich mit K_2 der Metaoxy-Benzoesäure. Der Unterschied dieser Feldwirkung kann infolgedessen in Meta und Para vernachlässigt werden, so dass also p''_{COO} - durch den FLÜRSCHHEIM'schen Ansatz richtig ausgedrückt wird und eine Voraussetzung dieses Ansatzes sich hier bestätigt.

Dass es sich nicht um eine spezielle sterische[1] Wirkung der Carboxyl-Gruppe handelt, ergibt sich aus einem Vergleich mit den Werten der Ortho-Phtalsäure und Ortho-Amino-Benzoesäure. Diese Feldwirkung elektrolytisch dissoziierter Substituenten in Ortho findet sich z.B. auch bei dem Brenzkatechin, dessen Dissoziations-Konstante in zweiter Stufe unmessbar klein ist; ebenso ist die zweite Dissoziations-Konstante des Ortho-Phenilen-Diamins[2] verhältnismässig sehr klein.

Der „anionoide" Einfluss der Carboxylgruppe zeigt sich auch in einem Vergleich der ersten Dissoziations-Konstanten von Fumar- und Maleinsäure, während die Feldwirkung der dissoziierten Carboxylgruppe den Unterschied in den zweiten Dissoziations-

---

1) sterisch" im Sinne der reinen Raumerfüllung "nach der ursprünglichen Auffassung von V.MEYER.

2) KUHN u. ZUMSTEIN, B. März 1926, S.493 u. 479; siehe auch Fussnote S.12. Dieser elektrostatische Effekt wurde qualitativ von OSTWALD, Ph.Ch. 9, 553 (1892) und quantitativ von BJERRUM, Ph.Ch. 106, 219 (1923) diskutiert.

Konstanten dieser Säuren bewirkt.

Die gemessenen zweiten Dissoziations-Konstanten der Meta- und Paraoxybenzoesäure lassen sich dann folgendermassen erklären: Das Carboxyl-Ion hat als Substituent zwei Einflüsse. Erstens eine Wirkung durch das Atom, die analog dem Einfluss der undissoziierten Carboxylgruppe zu sein scheint und die darin besteht, dass ein anionoider Einfluss ausgeübt wird. Zweitens die ausserhalb des Moleküls sich vollziehende elektrostatische Feldwirkung, die dem polaren Einfluss des Carboxyl-Ions entgegengesetzt wirkt und ihn z.B. in K_2 der Salizylsäure vollkommen verdeckt.

Hier muss auch erwähnt werden, dass man nicht a priori annehmen darf, dass im Benzolmolekül der polare Effekt eine einfache Funktion der Entfernung von dem Atom ist, auf das seine Wirkung betrachtet wird. Das heisst, wenn der Substituent „anionoid" ist, so muss seine polare Wirkung auf eine Säure nicht unbedingt ortho > meta > para sein. Von ausserhalb des Atoms sich vollziehenden Wirkungen abgesehen, wäre es sehr wohl möglich, dass eine Wirkung para > meta bestünde.

Auf diese Möglichkeit hat auch FLÜRSCHHEIM[1] hingewiesen. Wenn verschiedene Benzolderivate zur TESSLA-Lumineszenz erregt werden, so scheint z.B. eine diesbezügliche Sonderstellung von 1-4-Derivaten angedeutet zu werden.[2] Diese Möglichkeit wird in einer Arbeit von OLIVIER[3] nicht beachtet. Dieser hatte gefunden, dass für Systeme X $C_6H_4CH_2Cl$, wenn X = Cl, Br oder J ist, keine sterische Hinderung besteht. Um nun zu beweisen, dass, wenn doch eine solche bestünde, dieselbe nicht nach dem Prinzip der alter-

---

1) Soc. 97, l.c.

2) H.KAUFFMANN, Bez.zw.phys.Eig.u.chem.Konstitution 1920.

3) Rec. Juni 1926, S. 452.

nierend induzierten Polaritätem verdeckt werden könnte, betrachtet er den Einfluss von X auf das Cl der Seitenkette, indem er „p" und „q" von X in ihren Wirkungen unabhängig voneinander prüft und dabei annimmt, dass der polare Effekt von X auf alle Fälle ortho > meta > para sein müsste.

III.

Zusammenfassend soll also noch einmal gesagt werden: Das, was man gewöhnlich als Positivität oder Negativität eines Substituenten anspricht, der von FLÜRSCHHEIM eingeführte „polare Effekt" und von vielen anderen Autoren als „allgemeine Polarität" bezeichnete Begriff, ist eine von Verbindung zu Verbindung wechselnde Grösse, die aus dem innermolekularen Ausgleich der Kraftfelder der betreffenden Verbindung resultiert. Wohl ist es möglich aus der Messung der Dissoziations-Konstanten der Verbindung diesen Wert grössenordnungsmässig nach der Angabe FLÜRSCHHEIMs eben für die betreffende Verbindung zu erschliessen. Der umgekehrte Weg ist nicht gangbar.

Sämtliche Schlüsse, die von Autoren gemacht wurden, und die darauf beruhen, dass die allgemeine Polarität eine in dem Substituenten liegende unveränderliche Eigenschaft sei, sind deshalb in entsprechender Weise zu revidieren.

Über einen Zusammenhang zwischen Substitution und der Beweglichkeit desjenigen H-Atoms, das der Substituent vertritt, lässt sich im Gegensatz zu CLIVIER nichts Bestimmtes aussagen. Ferner darf

man die allgemeine Polarität nicht als eine a priori gegebene Funktion der Entfernung von dem Atom, auf das die polare Wirkung ausgeübt wird, betrachten.

Die elektrolytisch dissoziierte Karboxyl-Gruppe kann auf eine Säure (Phenol) im Gegensatz zu ihrer elektrostatischen Wirkung die Acidität verstärkend wirken, was in den zweiten Dissoziations-Konstanten der Meta- und Para-Oxybenzoe-Säure zum Ausdruckt kommt.

Bei NH_2, CH_3 und OH zeigt sich eine sogenannte „amphotere Polarität", Cl ist in den untersuchten Fällen verhältnismässig schwach „anionoid", aber nicht direkt mit den andern Substituenten vergleichbar. Wenn man dagegen die COOH- und NO_2-Gruppe betrachtet, so findet man in allen Fällen eine viel stärkere „anionoide" Wirkung. Ob die Zunahme des „anionoiden" Charakters dieser Substituenten in der Richtung Benzoesäure -- Phenol -- Anilin mit der in gleicher Richtung laufenden abnehmenden Säurefunktion dieser Verbindungen in eine gesetzmässige Beziehung gebracht werden kann, lässt sich nicht entscheiden. Dagegen erscheint es möglich einen Zusammenhang zwischen „s" und „p" herzustellen, auf den hier aber nicht eingegangen wird.[1] In der Hoffnung, das zu derartigen Schlüssen notwendige Material um einen kleinen Bestandteil vermehrt zu haben, wurden die im nächsten Teil beschriebenen Messungen ausgeführt.

---

1) R.KUHN u. A.WASSERMANN, Hel.chim.A. im Druck.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

Die elektrometrische Bestimmung der [H] wurde von LARSSON[1] zur Berechnung der zweiten Dissoziations-Konstanten von Dicarbonsäuren und von KUHN und ZUMSTEIN[2] zur Bestimmung der Dissoziations-Konstanten von Aminen eingeführt. Die Genauigkeit der Methode und die grosse Bequemlichkeit besonders dann, wenn man mit der Chinhydron-Elektrode messen kann, werden wohl dazu führen, dass man sie in Zukunft, überall dort, wo sie anwendbar ist, der Leitfähigkeitsmethode vorziehen wird. Die Anwendbarkeit wird durch drei Umstände beeinträchtigt.

Erstens treten, wenn man mit platinierten Elektroden arbeitet, leicht Vergiftungserscheinungen ein. Man kann dann entweder das Lösungsmittel wechseln oder, wenn es die Alkalität erlaubt, versuchen mit der Chinhydron-Elektrode zu messen.

Zweitens treten an platinierten Elektroden leicht Reduktionen ein (aromatische Nitroverbindungen). Man arbeitet dann unter strömendem Wasserstoff[3] oder versucht mit Chinhydron zu messen.

Drittens können Säuren oder Basen mit Konstanten kleiner als 10^{-13} nicht mehr gemessen werden. Schon bei Konstanten kleiner als 10^{-12} wird die Methode ungenau.

---

1) Z.f.anorg.Chem. 125, 281 (1922); 140, 292 (1924.
2) B. März 1926, S.493; vgl. auch J.N.PRING, Trans. Farad.Soc.19,705(1923).
3) siehe Fussnote 1, S.45.

Der Apparat, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, war die bekannte MICHAELIS'sche Apparatur mit U-Elektroden. Auch wenn mit Chinhydron gemessen wurde, verwendete man dieselben U-Elektroden. Die Temperatur war in dem zur Messung benutzten Zimmer so konstant, dass die maximalen Schwankungen innerhalb einer Meßserie $1/3^0$ betrugen; da die Lösungen gepuffert sind, spielen derartige Temperaturschwankungen keine Rolle.

Da die Konzentration des zugesetzten KCl überall gross gegen die der Puffersäure ist, wurde bei Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nur die KCl-Konzentration berücksichtigt. In Wasser verwenden wir die Formel:

$$-\log fa = \frac{20\ n^2}{81} \sqrt[3]{[KCl]} \quad 1)$$

In 50 proz. Methylalkohol:

$$-\log fa = \frac{26\ n^2}{61} \sqrt[3]{[KCl]} \quad 1)$$

Die gesättigte KCl-Lösung wurde bei allen Temperaturen als 3,9 molar berechnet.

Zur Messung des Para-Aminophenols wurden Vergleichsmessungen in der Vakuumelektrode von KUHN und ZUMSTEIN ausgeführt (siehe Fussnote S.17).

Was die Leitfähigkeitsmessungen der Nitro-Aniline betrifft, siehe später.

Nach jeder Meßserie wurden die Elektroden frisch platiniert, nach jeder 3. oder 4.Serie mit Standard-Acetat[2] kontrolliert.

---

1) N.BJERRUM, Z.f.elektr.Chem. 24, 321 (1918); Ph.Ch. 104, 406 (1923); ferner eine zusammenfassende Darstellung siehe MICHAELIS, "Die Wasserstoffkonzentration" 1922, S.104.

2) MICHAELIS, "Die Wasserstoffkonzentration" 1914, S.152.

Die Ableitungselektrode war eine 3,9 molare Kalomel-Elektrode, die jede Woche mit Standardazetat kontrolliert wurde. Auch das Cadmium-Normalelement wurde von Zeit zu Zeit mit einem reichsamtlich geaichten Instrument verglichen.

II.

Das zu allen Messungen verwendete Wasser wurde durch zweimalige Destillation CO_2 frei gemacht. Das erste Mal wurde über alkalischem $KMnO_4$ destilliert, das zweite Mal über Ba-Hydrat.[1] Als Gefässe dienten schon lange benützte Jenaer Kolben (durchschnittliche spez. Leitf. $3 \cdot 10^{-6}$ $\frac{1}{\Omega}$).

Der Methylalkohol wurde aus Kahlbaum'schen Absolutem, nach der Methode von BJERRUM und ZECHMEISTER[2] gereinigt. Die Messungen beziehen sich auf Volumprozente. Sämtliche Messgefässe wurden vor Gebrauch ausgedämpft.

Die kohlensäurefreie Lauge wurde nach SÖRENSEN dargestellt[3], und jedesmal kurz vor Gebrauch frisch hergestellt.

Das zu allen Lösungen zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzte KCl war reinstes Kahlbaum'sches. Zur Prüfung seiner Pufferungs-Unfähigkeit und nur darauf kommt es hier an, wurde folgender Versuch ausgeführt: Je 0,5 g wurden in 3 ccm Elektrolyt-Wasser elektrometrisch gemessen

I ..... 467 MV

II ..... 471 MV

---

1) vgl. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 1925, S.532.

2) B. 56, 894 (1923).

3) MICHAELIS, l.c. u. zwar S.172.

Dann wurde zu I 1/10 ccm n/100 NaOH zugefügt und zu II 1/10 ccm n/100 H_2SO_4.

I ..... 785 MV

II ..... 401 MV

Das verwendete Chinhydron war von Kahlbaum. Es wurde mit einem Präparat, das nach der Angabe BILLMANNs hergestellt war, verglichen und kein Unterschied konstatiert. Sämtliche verwendeten Verbindungen wurden mehrere Male bis zu konstantem Schmelzpunkt umkristallisiert.

Ortho-Oxybenzoesäure Kahlbaum konstanter Schmelzpunkt 157° (H_2O Tierkohle).

Meta-Oxybenzoesäure Kahlbaum konst.Sm.198° (H_2O Tierkohle).

Para-Oxybenzoesäure Kahlbaum konst.Sm.210° (H_2O Tierkohle). (Vor Einwage bei 100° konstant getrocknet).

Ortho-Chlorphenol Merk konst.Sp. 64° bei 13 mm.[1] Meta-Chlorphenol wird aus Meta-Chloranilin Kahlbaum nach VARNHOLT[2] dargestellt. Konst.Sp. 98° bei 12 mm. Stäbchenförmige Kristalle, konst.Sm.32°.

Para-Chlorphenol Merk konst.Sp. 103-104° bei 14-15 mm.

Phenol D.A.B.5, konst.Sp. 82° bei 18 mm.

Ortho-Aminophenol wurde von Herrn Prof.Dr.KALB aus der techn.Sammlung des Instituts freundlichst zur Verfügung gestellt. Konst.Sm. 174° (H_2O Tierkohle).

Meta-Aminophenol Kahlbaum konst.Sm. 122° (H_2O Tierkohle).

Para-Aminophenol Kahlbaum darf weder aus Wasser noch aus Aceton[3] umkristallisiert werden. Wir kristallisieren

---

1) Sämtliche Destillationen wurden mit WIDMER-Spiralen ausgeführt.

2) J.pr.Chem. 36, 27 (1887).

3) HÄGELE, B. 25, 2755 (1892);
HANTSCH, B. 27, 2529 (1894).

aus abs.Alk. und Tierkohle um. Das rein weisse Präparat zeigt konst. Sm. 186°.

Ortho-Nitroanilin Kahlbaum konst.Sm. 71° (H_2O Tierkohle). Meta-Nitroanilin Kahlbaum konst.Sm.112° (H_2O Tierkohle). Para-Nitroanilin Kahlbaum konst. Sm. 145° (H_2O Tierkohle).

Ortho.Chloranilin Kahlbaum konst.Sp. 85° bei 13 mm. Meta-Chloranilin Kahlbaum konst.Sp. 117° bei 13 mm. Para-Chloranilin Kahlbaum Sm. 69°.

III.

Die ersten Dissoziations-Konstanten der Oxy-Benzoe-Sren.

In der Gleichung $[H] = K\frac{|Säure|}{[Säure-Salz]}$ darf bekanntlich, wenn die $[H]$ selbst vergleichbar mit der Konzentration der Puffersäure und ihres Salzes ist, nicht diejenige Konzentration eingesetzt werden, die man aus Einwage und zugefügter Lauge berechnet, sondern man kommt in diesen Fällen zu der Gleichung:

$$[H] = K\frac{[Säure]-[H]}{[Säure-Salz]+[H]}$$

In der folgenden Tabelle wird der reziproke Bruch als a bezeichnet.

Ortho-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19° -lgK = 2,986.

0,4182 g + 10 ccm ges.KCl + 13,92 ccm NaOH (n/10 lg f = 0,03653).

Nr.	[ROH]-[RONa]	EMK	P_H	+log a	-log fa	-log K
1	0,00605	423	2,996	0,146	0,135	2,985
2	0,00605	423	2,996	0,146	0,135	2,985
3	0,003025	428	3,063	0,243	0,105	2,945
4	0,003025	428,5	3,091	0,238	0,105	2,958
5	0,0015125	437	3,238	0,350	0,085	2,973
6	0,0015125	437	3,238	0,350	0,085	2,973
7	0,0003781	458	3,601	0,693	0,054	2,962
8	0,0003781	458	3,601	0,693	0,054	2,962

Literatur: OSTWALD, Z.f.phys.Chem 3, 421 (1898).
SCHALLER, Z.f.phys.Chem. 25, 497 (1898).
EULER, Z.f.phys.Chem. 21, 257 (1896).
WHITE u. JONES, Am.Chem.J. 42, 520 (1909).

Meta-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19° -lgK = 4,064

0,4480 g + 10 ccm ges.KCl + 14,91 ccm NaOH (lg f = 0,03653) in 250, 500, 1000 und 2000 ccm.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H =	-log fa	-logK
1	0,006488	477	3,929	0,135	4,064
2	0,006488	477	3,929	0,135	4,064
3	0,003244	477	3,929	0,105	4,034
4	0,003244	476,5	3,921	0,105	4,026
5	0,001622	483	4,033	0,085	4,118
6	0,001622	481	3,998	0,085	4,083
7	0,000811	483	4,033	0,068	4,001
8	0,000811	484	4,050	0,068	4,118

Literatur: OSTWALD, l.c.
EULER, l.c.
WHITE u. JONES, l.c.
REYER, Dissertation, Braunschweig 1922.

Para-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19° -lgK = 4,479.

0,4622 g + 10 ccm ges.KCl + 14,83 ccm NaOH (lg f wie oben) in 250, 500, 1000 und 2000 ccm.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H =	-log fa	-logK
1	0,006694	502	4,361	0,135	4,496
2	0,006694	502	4,361	0,135	4,496
3	0,003347	500	4,327	0,105	4,432
4	0,003347	499	4,309	0,105	4,414
5	0,001674	506	4,430	0,085	4,515
6	0,001674	502	4,361	0,085	4,446
7	0,0008368	503	4,378	0,068	4,446
8	0,0008368	505	4,413	0,068	4,481

Literatur: OSTWALD, l.c.
WHITE u. JONES, l.c.

Die zweiten Dissoziations-Konstanten der Oxy-Benzoesäuren.

Zur Berechnung der zweiten Dissoziations-Konstanten verfahren wir so wie es LARSSON angegeben hat. Die Oxy-Benzoesäuren werden als zweibasische Säuren aufgefasst und auf diese dieselben Überlegungen angewendet, wie sie auf Dicarbonsäure angewendet wurden. Zum Unterschied von LARSSON setzen wir die $[H]$ = der elektrometisch gemessenen H-Ionen-Aktivität, wodurch die Rechnung etwas vereinfacht wird. Wir verwenden auch nicht die von LARSSON benützten Aktivitäts-Koeffizienten, sondern die auf Seite 28 angeführten Formeln. Wenn

a_H = elektrometrisch gemessene H-Ionen-Aktivität,

$f_{\overline{HX}}$ = Aktivitätskoeffizient für das einwertige Ion,

$f_{\overline{\overline{X}}}$ = entsprechender Aktivitäts-Koeffizient des zweiwertigen Ions,

b = die aus Einwage und zugefügter Lauge berechnete Menge primären Salzes ($C_6H_4OHCOONa$),

c = die auf entspr. Weise berechnete Menge sekundären Salzes ist ($C_6H_4ONaCOONa$),

K_2 = zweite Dissoziations-Konstante,

K_1 = erste Dissoziations-Konstante bedeutet, erhält man nach LARSSON:

$$K_2 = \frac{a_H \, f_{\overline{\overline{X}}} \, (c+H)}{f_{\overline{HX}} \, (b-H)} \cdot \left[1 + \frac{2 + \frac{b-H}{c-H} \, a_H \, f_{\overline{HX}}}{K_1} \right] \quad 1)$$

nach einigen Umformungen erhält man hieraus:

$$K_2 = a_H \frac{f_{\overline{\overline{X}}}}{f_{\overline{HX}}} \cdot \left[\frac{(c+H) + (2c+b+H) \frac{a_H \, f_{\overline{HX}}}{K_1}}{(b-H)} \right] \quad 2)$$

---

1) LARSSON, l.c. u.zwar Gleichung 18, S.285 (Z.f. anorg.Chem. 125)

2) KUHN u. ZUMSTEIN, l.c. Gleichung 9, S.490 (B.59).

Der in der Klammer stehende Ausdruck ist in unserem Falle wegen der Kleinheit von a_H und $\frac{a_H}{K_1}$ zu vernachlässigen, so dass man zu der einfachen Gleichung gelangt:

$$-\lg K_2 = -\lg a_H - \lg \frac{f_X}{f_{HX}}$$

Ortho-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19°.

0,5910 g + 10 ccm ges.KCl + 53,94 ccm NaOH (lg f = 0,01452) in 250, 500, 1000 und 2000 ccm.

1. Verdünnung	937 MV	
	937 "	
2. Verdünnung	918 "	
	914 "	
3. Verdünnung	901 "	
	897 "	
4. Verdünnung	859 "	

K_2 der Salicylsäure ist also so schwach, dass das Natriumsalz bereits vollständig hydrolisiert ist; man misst wie die Zahlen zeigen praktisch reine Lauge. Der Unterschied von beobachteter und berechneter Esterifizierungs-Geschwindigkeit von Methylacetat bei Anwesenheit von Na-Salicylat liefert SENTER und BULLE[1] Daten, aus denen K_2 der Salicylsäure sich zu ca. $1 \cdot 10^{-13}$ ergibt.

Meta-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19° $-\lg K_2 = 9,93$.

0,7618 g + 10 ccm ges.KCl + 69,53 ccm NaOH (lg f wie oben) in 250, 500, 1000 und 2000 ccm.

Nr.	b = c	EMK	p_H	$-\lg \frac{f_X}{f_{HX}}$	$-\lg K_2$
1	0,01103	809	9,663	0,398	10,061
2	0,01103	809	9,663	0,398	10,061
3	0,005515	808	9,637	0,316	9,953
4	0,005515	811	9,699	0,316	10,015
5	0,002758	811	9,699	0,251	9,950
6	0,002758	807	9,629	0,251	9,880
7	0,0013788	802	9,542	0,201	9,743
8	0,0013788	805	9,594	0,201	9,795

1) Soc.101, 2532 (1912); vgl.auch GOLDSCHMIDT, B.40, 637 (1907)

Para-Oxybenzoesäure in Wasser T = 19° $-\lg K_2 = 9{,}32$

0,9261 g + 10 ccm ges.KCl + 84,53 ccm NaOH (lg f wie oben) in 250, 500, 1000 und 2000ccm.

Nr.	b = c	EMK	p_H	$-\lg \frac{f_X}{f_{HX}}$	$-\lg K_2$
1	0,0134	772	9,024	0,398	9,422
2	0,0134	772	9,024	0,398	9,422
3	0,006705	771,5	9,015	0,316	9,331
4	0,006705	769,5	8,981	0,316	9,197
5	0,003353	776	9,093	0,251	9,344
6	0,003353	772,5	9,033	0,251	9,284
7	0,0016763	773	9,041	0,201	9,241
8	0,0016763	775	9,077	0,201	9,278

Die Chlorphenole in 50 proz.Methylalkohol.

Ortho- und Para-Chlorphenol lassen sich in Wasser elektrometrisch nicht messen. Scheinbar handelt es sich um Vergiftungserscheinungen. Wir messen deshalb in gleichen Volumteilen Wasser - Methylalkohol. Auch in diesem Lösungsmittel ist die Potentialeinstellung beim Ortho-Chlorphenol so schlecht, dass diese Konstante nur als rohe Annäherung betrachtet wird. Was das Normalpotential der H_2-Elektrode in 50 proz. CH_3OH betrifft, so wurde in der auf S. 44 erwähnten Arbeit experimentell ermittelt, dass es innerhalb der hier angestrebten Genauigkeit gleich dem in Wasser gesetzt werden darf.

Ortho-Chlorphenol in 50 proz.Methylalkohol T = 20°

$-\log K = 9{,}49.$

0,357 g + 10 ccm ges.KCl + 13,75 ccm NaOH (log f = 0,00506) in 100,200 und 400 ccm.

Nr.	[ROH]=[RONa]	EMK	p_H	log fa	-log K
1	0,01392	790	9,32	0,311	9,626
2	0,01392	788	9,29	0,311	9,591
3	0,00696	785	9,22	0,215	9,465
4	0,00696	782	9,17	0,215	9,422
5	0,00348	785	9,22	0,198	9,418
6	0,00348	783	9,20	0,198	9,393

Meta-Chlorphenole in 50 proz.Methylalkohol T = 19°

-lgK = 9,71.

0,3607 + 10 ccm ges.KCl + 13,87 ccm NaOH (lg f wie oben) in 250 ccm Wasser; davon 25 ccm mit Methylalkohol auf 50 ccm aufgefüllt und 2- und 4-fach verdünnt.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H	-log fa	-log K
1	0,002806	805	9,597	0,182	9,779
2	0,002806	807,5	9,637	0,182	9,819
3	0,001403	804	9,575	0,145	9,720
4	0,001403	803	9,560	0,145	9,705
5	0,0007015	797	9,456	0,116	9,572
6	0,0007015	801	9,525	0,116	9,641
7	0,002806	803,5	9,568	0,182	9,750

Para-Chlorphenol in 50 proz. Methylalkohol T = 20° -lgK = 10,33.

0,2300 g + 5 ccm ges.KCl + 8,85 ccm Lauge (lg f wie oben) in 50, 100 und 200 ccm.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H	-log fa	-log K
1	0,007308 1)	833	10,055	0,311	10,366
2	0,007308	832	10,038	0,311	10,349
3	0,01790	836	10,106	0,311	10,417
4	0,01790	835,5	10,098	0,311	10,409
5	0,01790	833	10,055	0,311	10,366
6	0,00895	832	10,038	0,245	10,283
7	0,00895	831	10,020	0,245	10,265
8	0,004475	833	10,055	0,198	10,253
9	0,004475	833	10,055	0,198	10,253

Phenol in 50 proz. Methylalkohol.

T = 20° -lg K = 10,909

0,1574 g + 5 ccm ges.KCl + 8,10 ccm NaOH (lg f = 0,01398) in 50, 100 und 200 ccm.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H	-log fa	-log K
1	0,01674	869	10,675	0,311	10,986
2	0,01674	868	10,659	0,311	10,970
3	0,01674	871	10,684	0,311	10,995
4	0,00837	867	10,640	0,245	10,885
5	0,00837	865	10,606	0,245	10,851
6	0,00837	868	10,659	0,245	10,904
7	0,004185	867	10,640	0,198	10,838
8	0,004185	867,5	10,649	0,198	10,847

1) Nr. 1 u. 2 wurden mit einer andern Einwage ausgeführt.

Die Säure-Konstanten der Aminophenole in Wasser.

Para-Aminophenol färbt sich in alkalischer Lösung sofort sehr lebhaft. Die Farbe ist in auffallendem Licht fast schwarz, in durchfallendem Licht schön blau-violett. Lässt man diese Lösung 1 Std. an der Luft stehen, so färbt sich die Lösung unter Bildung eines voluminösen Niederschlages gelbbraun. Wir messen die violette Lösung b e v o r sie braun geworden ist. Die violetten Lösungen halten ein konstantes Potential; die Braunfärbung gibt sich sofort durch unkonstante Potentiale zu erkennen. Zur Kontrolle der violetten Lösung messen wir in der Vakuumelektrode von KUHN und ZUMSTEIN[1]. Diese ausgezeichnete Elektrode gestattet in vollkommenem Sauerstoff-Abschluss zu messen und ausserdem die Potentiale sofort abzulesen. Auch unter Sauerstoff-Abschluss färbt sich alkalisches Rhodinal violett, bleibt jedoch tagelang unverändert. Die Messungen Nr. 1-3 wurden in der Vakuumelektrode gemessen. Sie wird mit einer Lauge gefüllt, die aus 20 ccm NaOH (1g f wie oben) + 10 ccm ges.KCl auf 250 ccm aufgefüllt, hergestellt wurde.

1 ..... 0,0708 g

2 ..... 0,00291 g Volumen der Elektrode = 20,94 ccm

3 ..... 0,0409 g

Einwage für die Messungen Nr.4-6: 0,1672 g + 5 ccm ges.KCl + 7,42 ccm NaOH (1g f wie oben) in 100 u.200 ccm

Einwage Nr. 7-9: 0,1431 g + 5,35 ccm NaOH (1g f wie oben) + 5 ccm ges.KCl in 100 und 200 ccm.

---

1) siehe Fussnote S. 17.

Para-Aminophenol in Wasser: T = 22° -lgK = 10,30

Nr.	[ROH]	[RONa]	EMK	p_H	$-\lg \frac{RONa}{ROH}$	-lgK' [1]
1	0,02278	0,00824	832	9,982	+0,441	10,423
2	0,00451	0,00824	836,5	10,069	-0,262	9,835
3	0,00968	0,00824	835	10,043	+0,070	10,113
4	0,00766	0,00766	841,5	10,152	--	10,152
5	0,00383	0,00383	840,5	10,137	--	10,137
6	0,00383	0,00383	842	10,163	--	10,163
7	0,00656	0,00656	842	10,163	--	10,163
8	0,00656	0,00656	843	10,179	--	10,179
9	0,00328	0,00328	835	10,043	--	10,043

-log fa für Nr. 4-9 = 0,182, für Nr.1-3 = 0,140.

Meta-Aminophenol in Wasser T = 22° -lgK = 9,87.

0,1865 g + 8,28 ccm NaOH (lg f wie oben) + 5 ccm ges.KCl in 100, 200 und 400 ccm.

Nr.	[ROH] = [RONa]	EMK	p_H = lg K'
1	0,00855	821	9,803
2	0,00855	821	9,803
3	0,004277	815	9,701
4	0,004275	815	9,701
5	0,004275	817	9,735
6	0,004275	817	9,735
7	0,0021375	810	9,615
8	0,0021375	810	9,615
9	0,0021375	808	9,581
10	0,0021375	608	9,581

-log fa = 0,182 für alle Verdünnungen.

Ortho-Aminophenol in Wasser T = 22° -logK = 9,71.

Die alkalische Lösung färbt sich zwar leicht grün, doch sehen wir, da die Potentiale, in einem Abstand von 5 Stdn. kontrolliert, konstant bleiben von Vergleichsmessungen mit der Vakuumelektrode ab.

---

1) K' bedeutet in den folgenden Tabellen die Konstante ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Einwage für Messungen Nr. 1-4: 0,1716 g + 5 ccm ges.KCl 7,62 ccm NaOH (lg f wie oben) in 200 und 400 ccm.

Einwage Nr. 5-11: 0,1030 g + 5 ccm ges.KCl + 4,57 ccm NaOH (lg f wie oben) in 100, 200 und 400 ccm.

Nr.	[ROH]=[RONa]	EMK	$p_H = -\lg K'$
1	0,003935	805	9,530
2	0,003935	806	9,546
3	0,001967	806	9,546
4	0,001967	806	9,546
5	0,00483	809	9,598
6	0,00483	806	9,546
7	0,002415	803	9,495
8	0,002415	806	9,546
9	0,002415	806,5	9,555
10	0,001203	800	9,444
11	0,001203	801	9,461

-log fa = 0,182 für alle Verdünnungen.

Die basischen Konstanten der Aminophenole in Wasser.

Die Werte der basischen Dissoziations-Konstanten der Aminophenole, der Chloraniline und der Phenylen-Diamine[1] sind in den elektrometrischen Messungen definiert entsprechend der Formel

I ..... $-\lg K = -\lg H \left(-\lg \frac{RNH_3Cl}{RNH_3OH}\right) + \log fa.$ Die in der Literatur berechneten Werte sind immer durch [OH] definiert. Wir haben deshalb für die Tabelle die diesbezüglichen Werte in entsprechender Weise umgerechnet. Man erhält dann

II .... $-\lg K = -\lg K_W + \lg [H] \left(-\lg \frac{RNH_3Cl}{RNH_3OH}\right) - \log fa$ [2]

---

1) KUHN u. ZUMSTEIN, l.c. B. 59 u. zwar S.489.

2) Die benützten Werte der K_W stammen von MICHAELIS, l.c. u. zwar S.8.
$+ \log [H] = + \log K'$ = die durch EMK bestimmte Konstante der Base, wie sie sich aus der elektrometrischen Messung ergibt.

Para-Aminophenol in Wasser T = 21° -lg K' = 5,68.

Die Lösung der Substanz wird durch starkes Schütteln und kurzes Erwärmen auf 40° möglichst beschleunigt. Die Lösung färbt sich dabei schwach gelblich. Das Potential bleibt 1 Std. konstant. Längeres Stehenlassen ist unzulässig; über Nacht vollständige Verfärbung und Niederschlagsbildung.

0,1728 g + 8,00 ccm HCl[1] + 5 ccm KCl (ges.) in 100, 200, 400 und 800 ccm.

Nr.	$[RNH_2]=[RNH_3Cl]$	EMK	$p_H = -\lg K'$
1	0,00792	580	5,691
2	0,00792	580	5,691
3	0,00396	577	5,640
4	0,00396	577	5,640
5	0,00198	580	5,691
6	0,00198	580	5,691
7	0,00099	580	5,691
8	0,00099	581	5,708

-log fa für alle Verdünnungen = 0,182.

Meta-Aminophenol in Wasser T = 21° -lg K' = 4,35.

0,2868 g + 13,29 ccm HCl + 5 ccm ges.KCl in 200, 400 und 800 ccm.

Nr.	$[RNH_2]=[RNH_3Cl]$	EMK	$p_H = -\lg K'$
1	0,01314	503	4,370
2	0,01314	500	4,319
3	0,00657	501	4,336
4	0,00657	502	4,354
5	0,003285	503	4,370
6	0,003285	500	4,319
7	0,001643	502	4,354
8	0,001643	502	4,354

-log fa für alle Verdünnungen = 0,182.

1) Die zur Messung aller Amine verwendete HCl ist ca. n/10 lg f = 0,99533 - 1.

Ortho-Aminophenol in Wasser T = 21° -lg K' = 4,80

0,1908 g + 8,84 ccm HCl + 5 ccm ges.KCl in 100, 200, 400 und 800 ccm.

Nr.	$[RNH_2] = [RNH_3Cl]$	EMK	$p_H = -lg\ K'$
1	0,00874	529	4,816
2	0,00874	530	4,833
3	0,00437	527	4,782
4	0,00437	525	4,748
5	0,002185	530	4,833
6	0,002185	530	4,833
7	0,001093	528	4,799
8	0,001093	527,5	4,791

-log fa = 0,182 für alle Verdünnungen.

Die Chloraniline in 50 proz.Methylalkohol.

Von einer Messung in Wasser muss wegen der Schwerlöslichkeit abgesehen werden; dagegen lösen sie sich in 50 proz. Methylalkohol spielend, jedoch lassen sich in dieser Lösung die Chloraniline nicht an der Wasserstoffelektrode messen. Wir messen deshalb mit der Chinhydron-Elektrode.[1]

Um zu konstatieren, ob der von EBERT[2] für Chinon und Salzsäure in Methylalkohol beschriebene Affekt bei den verwendeten Verdünnungen vernachlässigt werden darf, messen wir:[3]
5 ccm HCl[4] + 25 ccm CH_3OH + 1,50 ccm ges.KCl auf 50 ccm aufgefüllt T = 22°.

---

1) vgl. E.BIILMANN, Ann.de Ch. 15, 109 (1921); ferner Bull. 41,213(1927). Zur Umrechnung und zur Angabe der T-Koeffizienten siehe auch A.HOCK, Z.f.angew.Chem. Mai 1926, 647, sowie BIILMANN, Soc.125, 1954 (1924), ferner CLARK, „The determination of Hydrogen-Ion" 1923, Cap.16.

2) Z.f.Elektr.Chem. 31, 113 (1925).

3) Alle Messungen erfolgen so, dass festes Chinhydron in die U-Elektrode eingeworfen wird in einer molaren Konzentration von etwa 0,005.

4) siehe Fussnote S. 40.

1 ..... 345 MV 3 ..... 345 MV

2 ..... 345 MV 4 ..... 344 MV

Die sofort abgelesenen Potentiale bleiben viele Stunden konstant. Das Normalpotential der Chinhydron-Elektrode wurde in der auf S. 44 erwähnten Arbeit experimentell bestimmt. Während nach BILLMANN das sogenannte Reduktions-Oxydations-Potential für 18,0° in Wasser 704 beträgt, wurde für dieselbe Temp. in 50 proz. Methylalkohol der Wert 717 gefunden. Wie schon erwähnt, ist dies Normalpotential der H_2-Elektrode in 50 proz. CH_3OH innerhalb einer sehr kleinen Grenze gleich dem in Wasser, während für die Chinhydron-Elektrode eine ziemlich starke Verschiebung ins Alkalische eingetreten ist. Um aus dem für 18,0° gefundenen Wert den für 21° und 22° zu berechnen, benützen wir denselben Temperaturkoeffizienten wie in Wasser (Vergl. zu diesem Vorgehen z.B. eine Arbeit von A. BRODSKY, Ph.Ch. 121, 1 (1926)).

Das p_H in den folgenden Tabellen berechnet man infolgedessen für

$$21^\circ \ldots\ldots p_H = 7{,}995 - \frac{E}{58{,}3}$$

$$22^\circ \ldots\ldots p_H = 7{,}968 - \frac{E}{58{,}5}$$

wo E die beobachtete Potentialdifferenz in Millivolt bedeutet.

Chinhydron reagiert mit Chloranilinen unter Verfärbung und Bildung eines Niederschlages.[1] Die Reaktion, die sofort an der Unkonstanz des Potentials erkannt wird, tritt um so später und in um so geringerem Maße ein, je verdünnter die Lösung ist. Wenn man also in verd. Lösungen arbeitet und so rasch als möglich abliest,

---

1) Vergl. J.N.PRING, Trans.Furad.Soc. 19, 705 (1923/24

erhält man gut reproduzierbare Werte; jedoch möchten wir wegen dieser Reaktion den einzelnen p_H-Werten höchstens eine Genauigkeit von ± 0,1 zumessen.

Ortho-Chloranilin in 50 proz. Methylalkohol T = 21°

$-\lg K' = 2,8.$[1)]

0,1292 g + 1,5 ccm ges.KCl + 5,12 ccm HCl in 50, 100 und 200 ccm.

Nr.	$RNH_2 = RNH_3Cl$	EMK	$p_H = -\lg K'$
1	0,01012	312	2,64
2	0,01012	312	2,64
3	0,00506	306	2,75
4	0,00506	307	2,73
5	0,00253	296	2,92
6	0,00253	296	2,92

-log fa = 0,208 für alle Verdünnungen.

Meta-Chloranilin in 50 proz.Methylalkohol T = 21°

$-\lg K' = 3,4.$

0,1188 g + 1,5 ccm ges.KCl + 4,71 HCl in 50, 100, 200 und 400 ccm.

Nr.	$RNH_2 = RNH_3Cl$	EMK	$p_H = -\lg K'$
1	0,009282	269	3,38
2	0,009282	270	3,36
3	0,004641	271	3,30
4	0,004641	273	3,31
5	0,002205	269	3,38
6	0,002205	269	3,38
7	0,001603	265	3,45
8	0,001603	263	3,48

-log fa = 0,208 für alle Verdünnungen.

---

1) Eine genaue Berechnung der 3 Chloraniline ist möglich, unter Berücksichtigung der H . Man kommt dann für Amine zu einer Formel die der auf S.31 entspricht.

Para-Chloranilin in 50 proz.Methylalkohol T = 22° -lgK' = 3,

0,2444 g + 1,5 ges.KCl + 9,69 ccm HCl in 100, 200, 400, 800 und 1600 ccm.

Nr.	$[RNH_2]=[RNH_3Cl]$	EMK	$p_H = -lg\ K'$
1	0,009546	241	3,85
2	0,009546	238	3,90
3	0,004773	245	3,78
4	0,004773	243	3,81
5	0,0023865	245	3,78
6	0,0023865	245	3,78
7	0,0016933	242	3,83
8	0,0016933	243	3,81
9	0,0008466	237	3,92
10	0,0008466	237	3,92

-log fa = 0,208 für alle Verdünnungen.

Auf dieselbe Weise wie die Chloraniline wurde in 50 proz. Methylalkohol auch Anilin sowie Benzoe-Säure, Meta- und Para-Chlorbenzoesäure in einer Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. KUHN gemessen. Die Werte sind:[1)]

Anilin	T = 18°	-log K' = 4,5
Benzoesäure	T = 20°	-log K' = 5,497
Meta-Chlorbenzoesäure	T = 18°	-log K' = 4,8
Para-Chlorbenzoesäure	T = 18°	-log K' = 5,00

Mit Hilfe dieser Werte lässt sich der polare Einfluss des Chlo atoms auch auf Benzoesäure und Anilin angeben. Die K-Werte de Anilins und der Chloraniline müssten dazu eigentlich mit der Dissoziations-Konstanten des Wassers in 50 proz.Methylalkohol nach Gleichung II, S.39, umgerechnet werden. Für undere Zwecke kann man unter Vernachlässigung des Temp.-Koeffizienten von K_W im Intervall von 18-22° nach Gleichung II, S.39, und der Be ziehung, S.7, „p" für das Anilin folgendermassen berechnen:

K_W sei die unbekannte Dissoziations-Konstante des Wassers in 50 proz. Methylalkohol,

K'_{Meta} die sich aus der elektrometrischen Messung ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ergebende Konstante für Meta-Chloraniline,

1) Vgl. S. 35 u. 43.

K'_{Para} und $K'_{unsubstituiert}$ die entsprechenden Werte für Para-Chloranilin und Anilin, f_a der Aktivitätskoeffizient (siehe S. 28), dann gilt:

$$„p''_{Cl} = \frac{\frac{K_W f_a}{K'_{Meta}} + \frac{K_W f_a}{K'_{Para}}}{\frac{2 K_W f_a}{K'_{unsubst.}}} = \frac{K'_{unsubst.}}{2 K'_{Meta}} + \frac{K'_{unsubst.}}{2 K'_{Para}}$$

Nach dieser Gleichung wurde der Einfluss des Chloratoms auf das Anilin in Tabelle, S.11. berechnet.

Die Nitro-Aniline.

Die Löslichkeit in H_2O ist gering, längeres Stehen der Lösung bei 40° ist notwendig, um auch die verwendeten, verhältnismässig verdünnten Lösungen herzustellen. An der Wasserstoff-Elektrode lassen sich die Nitro-Aniline nicht messen, weder in Wasser, noch in 50 proz. Methylalkohol, weder in der U-Elektrode, noch in der Schüttel-Elektrode nach HASSELBACH, noch in strömendem Wasserstoff.[1] Entweder trägt daran die leichte Reduzierbarkeit der Nitrogruppe Schuld oder es sind Vergiftungserscheinungen wie bei den Chloranilinen.

Mit Chinhydron in Wasser erhält man zwar reproduzierbare Werte, doch sind die Nitroaniline so schwach, dass analog der Salicylsäure in zweiter Stufe praktisch vollständige Hydrolyse eintritt und man nur mehr die HCl misst.

Diese ausserordentliche Schwäche der Basizität macht selbstverständlich auch die Anwendung sämtlicher kolorimetrischer Methoden zur Bestimmung der Dissozia-

---

1) MICHAELIS u. GYEMANT, Biochem.Z. 109, 169 (1920).

tions-Konstanten unmöglich. Auch Leitfähigkeitsmessungen führen hier nicht zum Ziel, da Extrapolationsmethoden und auch die BREDIG'sche Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung natürlich nicht anwendbar sind.

Es ist leider eine Tatsache, dass eine genaue und theoretisch einwandfreie Methode zur Bestimmung von Dissoziations-Konstanten von der Grössenordnung z.B. der Nitroaniline heute noch nicht besteht.

Wir beschränken uns darauf die Resultate, die LÖWENHERZ durch Löslichkeitsbestimmungen und FARMER und WARTH nach der Extraktions-Methode erhielten, durch Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit in entsprechenden Verdünnungen qualitativ zu kontrollieren.

Der von Herrn Professor Dr.K.FAJANS freundlichst zur Verfügung gestellte Leitfähigkeits-Apparat enthielt Vergleichs-Widerstände bis zu 100.000 Ohm. Die Kapazität des mit Schliff verschliessbaren Leitfähigkeits-Gefässes betrug 0,2120. Die Messdraht-Korrektur war so gering, dass sie vernachlässigt werden konnte. Der Wechselstrom wurde durch ein in bekannter Weise geschaltetes Elektronen-Relais verstärkt, da bei den sehr verdünnten Lösungen das Laut-Minimum sonst zu undeutlich gewesen wäre. Die gemessene Leitfähigkeit des Wassers wird bei allen Messungen ganz abgezogen.

Spez. Leitfähigkeit des Wassers bei $25^0 = 3{,}70 \cdot 10^{-6}$.

	gest.Widerstand in Ohm	Meßdraht als Mittel von 3 Ablesungen	Spez. Leitfähigkeit
1.Füllung:	60.000	507,5	$3{,}64 \cdot 10^{-6}$
	80.000	581,5	$3{,}68 \cdot 10^{-6}$
	40.000	407,5	$3{,}64 \cdot 10^{-6}$
2.Füllung:	40.000	414	$3{,}74 \cdot 10^{-6}$
	60.000	515	$3{,}75 \cdot 10^{-6}$
	80.000	587	$3{,}76 \cdot 10^{-6}$

Molekulare Leitfähigkeit des Ortho-Nitroanilins bei 25°

0,0690 g in 100 ccm jede folgende Verdünnung wird um das Doppelte verdünnt.

	gest. Widerstand in Ohm	Meßdraht als Mittel von 3 Ablesungen	Spez. Leitfähigkeit $\frac{1}{\Omega}$	Mittel d. spez. Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
1. Verdünnung:	900	690	$5,244 \cdot 10^{-4}$		
	700	633	$5,224 \cdot 10^{-4}$	$5,180 \cdot 10^{-4}$	103,7
	500	550	$5,182 \cdot 10^{-4}$		1 Mol/200,1 L
2. Verdünnung:	900	510	$2,452 \cdot 10^{-4}$		
	700	440	$2,380 \cdot 10^{-4}$	$2,368 \cdot 10^{-4}$	94,8
					1 Mol/400,2 L
3. Verdünnung: [1]	900	349	$1,263 \cdot 10^{-4}$		
	700	294	$1,261 \cdot 10^{-4}$	$1,224 \cdot 10^{-4}$	98,0
	500	229	$1,260 \cdot 10^{-4}$		1 Mol/800,4 L

+) In dieser Rubrik ist die spez. Leitf. des H_2O abgezogen (auch in den beiden folg. Tabellen).

Molekulare Leitfähigkeit des Meta-Nitroanilins bei 25°

0,0749 g in 250, 500 und 1000 ccm.

	gest. Widerstand in Ohm	Meßdraht als Mittel von 3 Ablesungen	Spez. Leitfähigkeit $\frac{1}{\Omega}$	Mittel d. spez. Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
1. Verd.:	500	400	$2,827 \cdot 10^{-4}$		
	700	481	$2,807 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	127,6
	900	545	$2,824 \cdot 10^{-4}$		1 Mol/460,6 L
2. Verd.:	500	266	$1,537 \cdot 10^{-4}$		
	700	339	$1,553 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	139,1
					1 Mol/921,2 L
3. Verd.:	1000	275	$8,041 \cdot 10^{-5}$		
	2000	430	$7,997 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-5}$	140,6
	3000	530	$7,969 \cdot 10^{-5}$		1 Mol/1842 L

1) Es hat keinen Zweck weiter zu verdünnen, da ent-

Molekulare Leitfähigkeit des Para-Nitroanilins bei 25°

0,0930 g in 250, 500 und 1000 ccm.

	gest. Widerstand in Ohm	Meßdraht als Mittel von 3 Ablesungen	Spez. Leitfähigkeit $\frac{1}{\Lambda}$	Mittel d. spez. Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
1.Verd.:	500	375	$2{,}544 \cdot 10^{-4}$		
	700	460	$2{,}580 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	93,9
	900	522	$2{,}572 \cdot 10^{-4}$		1 Mol/371,0 L
2.Verd.:	500	226	$1{,}237 \cdot 10^{-4}$		
	700	289	$1{,}231 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	89,0
	900	346	$1{,}246 \cdot 10^{-4}$		1 Mol/742,0 L
3.Verd.:	1000	223	$6{,}084 \cdot 10^{-5}$		
	2000	364	$6{,}067 \cdot 10^{-5}$	$5{,}69 \cdot 10^{-5}$	84,4
	3000	460	$6{,}020 \cdot 10^{-5}$		1 Mol/1484 L

Die hier ausgeführten Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeiten der Nitroaniline stehen in keinem Gegensatz zu den Ergebnissen von FARMER und WARTH[1] und FLÜRSCHHEIM[2], lassen sich aber mit den Zahlen von LÖWENHERZ[3] nicht vereinbaren.

---

weder durch unvermeidliche Verunreinigungen durch Luft, CO_2 oder durch die immer mehr wirksamen Verluste durch Adsorption an der Platinelektrode die Resultate gefälscht werden. Trotzdem ist ein deutlicher Gang zu erkennen, die molekulare Leitfähigkeit sinkt zuerst und geht dann durch ein Minimum. Dieses Verhalten lässt sich theoretisch aus Neutralisationserscheinungen mit gelöstem CO_2 erklären.

1) Soc. 85, 1726. l.c. Vergl. auch GATTERMANN-WIELAND „Praktikum", 19.Aufl., S.154.

2) Soc. 95 u.zwar S.733".

3) Z.f.physik.Chem. 25, 400 (1898); diese Werte wurden auch in die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN aufgenommen

UNTERSUCHUNGEN IN DER FLUOREN-9-REIHE.

I.

9-Acetyl-Fluorenol und Fluorenyl-[O-Acetyl-Diphenylen--Glykolsäure].

Wenn man Diphenylen-Glykolsäure mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss kocht, so soll man nach J.SCHMIDT und R.METZGER[1] zwei isomere 9-Acetyl-Fluorenole erhalten. Das eine ist der schon lange[2] bekannte bei 69-70° schmelzende Körper, die andere Verbindung schmilzt bei 208-209° und entsteht in sehr geringer Ausbeute.[3]

Eine Wiederholung der Versuche konnte diese Angaben bestätigen; trotz zahlreicher Modifikationen der Versuchsbedingungen konnte keine Verbesserung der Ausbeute des Körpers vom Sm.208-209° erreicht werden.

In der Absicht diese zweite Verbindung in etwas grösserer Menge zu erhalten und dabei zugleich die Acetylierung des Fluorenalkohols und der Diphenylen-Glykolsäure genauer zu beobachten, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Das Acetylfluorenol vom Sm.69-70° erhält man am besten und in fast theoretischer Ausbeute durch Lösen des Fluorenols in Pyridin und Zugabe von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Weiter wurde diese Verbindung dargestellt aus 9-Oxy-Fluoren in Eisessig, wenig Pyridin und Acetylchlorid oder Benzoylchlorid[4], aus 9-Oxyfluoren und Essigsäureanhydrid unter den verschiedensten Versuchsbedingungen und aus 9-Oxyfluoren

---

1) B.39, 3895 (1906).

2) Zuerst von BARBIER, Ann.d.Ch.7, 479 (1876) beschrieben.

3) Aus 10 g Diphenylen-Glykolsäure nur 0,4 g.

4) EINHORN u. HOLLAND, A.301, 95 (1898).

durch Lösen in reinem Acetylchlorid. Keten reagiert mit Fluorenalkohol nicht, trotz Änderung von Lösungsmittel und Temperatur, ebensowenig reagiert Bleitetraacetat und Fluoren, obwohl DIMROTH[1] aus Diphenylmethan und Blei-Tetraacetat glatt das Acetyl-Diphenyl-Methanol erhielt.
Ebenso wenig reagiert 9-Oxyfluoren in Äther mit Acetylchlorid. 9-Chlorfluoren in Benzol mit Silberacetat erhitzt reagiert nicht, in Eisessig entsteht Acetoxyfluoren vom Sm.69°, verwendet man aber als Lösungsmittel absol.Alkohol, so entsteht 9-Äthoxyfluoren, eine schön kristallisierte Verbindung vom Sm.53°.

Bei allen diesen Reaktionen konnte keine Spur des vermeintlichen zweiten Acetylfluorenols beobachtet werden. Ebenso entsteht quantitativ unverändertes Ausgangsmaterial, wenn man Acetylfluorenol vom Sm.69° unter den Bedingungen des SCHMIDT'schen Versuches mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Die Diphenylen-Glykolsäure lässt sich leicht und in Ausbeuten über 80 % der Theorie durch Lösen in reinem Acetylchlorid oder in Eisessig etwas Pyridin und Acetylchlorid, acetylieren. Die auf diese letztere Art entstehende O-Acetyl-Diphenylenglykolsäure ist analysenrein und kristallisiert in cm-langen schmalen Nadeln. Mit Diazomethan entsteht der von J.SCHMIDT und R.METHGER[2] beschriebene O-Acetyl-Diphenylenglykolsäure-Methylester.

Die so erhaltene O-Acetyl-Diphenylenglykolsäure wurde mit Essigsäureanhydrid ebenso behandelt, wie SCHMIDT und METZGER die Diphenylen-Glykolsäure damit behandelt hatten. Man erhält aber trotz vielfacher Änderung der Dauer des Einwirkens nur unveränderte Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure.

B. 56, 1375 (1923).
2) l.c.

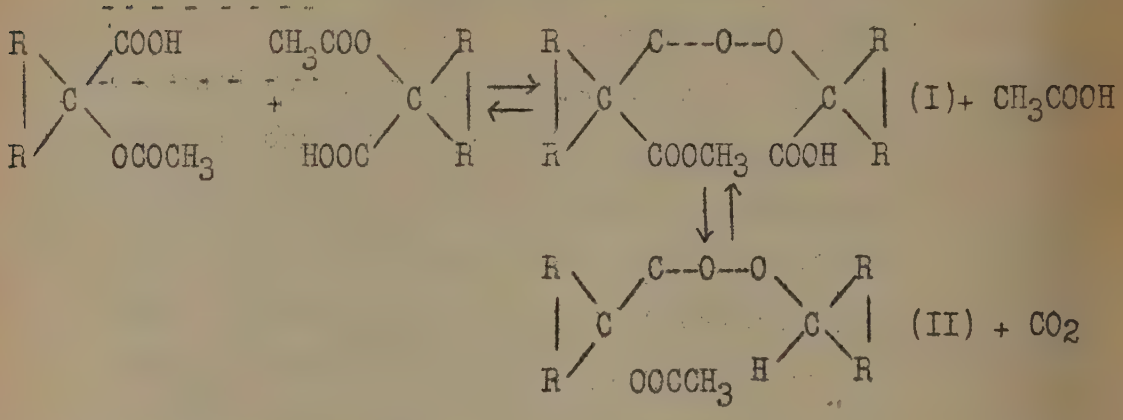
In dieser wird CO_2-Abspaltung leicht durch Erwärmen mit Pyridin bewirkt. Man erhält so Acetylfluorenol vom Sm.69-70°. Durch alkoholisches Kali wird ausserdem quantitativ verseift, sodass Fluorenalkohol resultiert.

Das Natriumsalz ist in nicht zu konzentrierten Lösungen wasserlöslich, wird diese Lösung ohne überschüssiges Alkali gekocht, so entsteht Diphenylen-Glykolsäure. Durch Kochen der freien Säure mit Eisessig oder besser mit Toluol entsteht eine, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, die in kaltem Alkali unlöslich ist, sich nach 2 Minuten-langem Kochen darin aber auflöst. Wird dieser Körper, der im folgenden als "Toluolkörper" bezeichnet wird, mit Pyridin gekocht, so erhält man, wie eine Mischprobe ergibt, den von SCHMIDT und METZGER beschriebenen Körper vom Sm. 208-209°.

Als das Molekulargewicht dieses Körpers in Bromoform bestimmt wurde, ergab sich ein Mittelwert von 423. Da das Molekulargewicht des Acetoxyfluorens 224 ist, scheint uns damit bewiesen, dass es sich n i c h t um ein zweites Acetoxyfluoren handelt.

In diesem Stadium der Untersuchung erschien im Aprilheft der Berichte 1926, S.631, eine Arbeit von A.KLIEGL und Mitarbeitern, die zu denselben Resultaten kommen und weiter noch die Konstitution des bei 208-209° schmelzenden Körpers aufklären. Es handelt sich hier um eine Fluorenyl-Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure (II), die aus Diphenylen-Chloressigsäurechlorid, Fluorenalkohol und Silberacetat synthetisiert wurde.

KLIEGL und Mitarbeiter formulieren dann die Bildung dieses Körpers unter den Bedingungen des SCHMIDT'schen Versuches auf folgende Weise:



„Diphenylen-Glykolsäure reagiere mit Essigsäureanhydrid" unter Bildung von Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure, diese reagiere nach angedeuteter Weise unter Bildung des Körpers (I), der als „Estersäure" bezeichnet wird" (und die mit der von uns „Toluolkörper" genannten Verbindung identisch ist). „Körper (I) gehe dann unter CO_2-Verlust in Körper (II) über, der die durch die Synthese erwiesene Verbindung sei". „Die geringe Ausbeute unter den Bedingungen des SCHMIDT'schen Versuches erkläre sich durch Essigsäuregehalt des Essigsäureanhydrides, wodurch das Gleichgewicht nach links verschoben würde".

Diese Formulierung steht mit oben angeführten Versuchen in Widerspruch: Acetyldiphenylen-Glykolsäure gibt unter denselben Bedingungen, unter denen Diphenylen-Glykolsäure und Essigsäureanhydrid, wenn auch in geringer Menge, den Körper (II) bilden k e i n e S p u r dieses Körpers, wie sorgfältige und wiederholte Versuche zeigten; man erhält immer nur unveränderte Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure zurück.

Dagegen geht Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure durch Kochen, sogar durch gelindes Erwärmen mit Eisessig in die

von uns „Toluolkörper", von KLIEGL und Mitarbeitern „Estersäure" genannte Verbindung (I) über. Dies ist nach umseitig von KLIEGL formuliertem Gleichgewicht nicht erklärlich.

Obwohl unsere Analysen in Übereinstimmung mit KLIEGL auf eine Formel deuten, wie er sie für seine „Estersäure" annimmt, so scheint der Mechanismus der SCHMIDT'schen Reaktion durchaus noch nicht bewiesen zu sein.

Was das Molekulargewicht und die Analysen des Körpers vom Sm.208-209° der Fluorenyl-[Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure] (II) betrifft, so können wir die Werte KLIEGL's vollkommen bestätigen.

II.

9-Propionyl-Fluorenol und Fluorenyl-O-Propionyl-Diphenylen-Glykolsäure.

Kocht man Diphenylen-Glykolsäure statt mit Essigsäureanhydrid mit Propionsäureanhydrid, so verläuft die Reaktion ganz analog. Man kann in recht guter Ausbeute das bei 56° schmelzende 9-Propionyl-Fluorenol isolieren, die der Fluorenyl-O-Acetyl Diphenylen-Glykolsäure entsprechende Propionyl-Verbindung entsteht in noch schlechterer Ausbeute. Sie schmilzt bei 199-200°.

9-Propionyl-Fluorenol wurde ausserdem aus Fluorenol in Pyridin und Propionylchlorid dargestellt.

III.

9-Benzoyl-Fluorenol und O-Benzoyl-Diphenylen-Glykolsäu

J.SCHMIDT und STÜTZEL[1] beschreiben einen Benzoylester des 9-Oxyfluorens, der bei 161° schmilzt,

---

1) A.370, 19 (1909).

während die von STAUDINGER und GAULE[1] beschriebene Verbindung bei 100° schmilzt. Die Angaben SCHMIDT und STÜTZEL's konnten nicht bestätigt werden. Trotz vielfacher Änderungen der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen erhält man immer nur unverändertes Ausgangsmaterial.[2] Dagegen erhält man bequem und in guter Ausbeute die von STAUDINGER beschriebene Verbindung durch Lösen von Fluorenalkohol in Pyridin und Zugabe der berechneten Menge Benzoylchlorid.[2]

Die O-Benzoyl-Diphenylen-Glykolsäure entsteht in guter Ausbeute und unter Versuchsbedingungen, die eine Erweiterung der von EINHORN und HOLLAND[3] beschriebenen Methode der Veresterung unter Mitwirkung des Pyridins ist, und die überall dort angewendet werden kann, wo Pyridin als Lösungsmittel deswegen nicht verwendet werden darf, weil Gefahr einer CO_2-Abspaltung besteht. Man löst das zu veresternde Material in abs.Äther, fügt einen Tropfen Pyridin und die berechnete Menge (in diesem Falle) Benzoylchlorid zu und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. verschlossen stehen. Nach Abdunstung des Äthers wird der Rückstand weiter gereinigt. Die so erhaltene Benzoyl-Diphenylen-Glykolsäure ist schön kristallisiert, ihr Na-Salz ist in der Kälte schwer wasserlöslich, in der Wärme leicht löslich; kocht man es kurze Zeit, so tritt CO_2-Abspaltung ein und es resultiert Benzoyl-Fluorenol.

Die Formyl-Diphenylen-Glykolsäure entsteht aus Diphenylen-Glykolsäure durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure. Ihr Natriumsalz ist leicht löslich, es spaltet aber schon bei geringem Erwärmen CO_2 ab, unter Bildung

---

1) B. 49, 1957 (1916).

2) Vgl. KLIEGL und Mitarbeiter, l.c.

3) l.c.

eines amorphen hoch sich zersetzenden Produktes.

IV.

Der BARBIER'sche Fluorenäther.

Im Jahre 1876 beschrieb BARBIER[1] die Reaktion zwischen Fluorenalkohol und Essigsäureanhydrid und behauptete den Fluorenyläther dadurch isoliert zu haben, dass er Fluorenalkohol längere Zeit mit Essigsäureanhydrid kochte. Die von ihm beschriebene Verbindung schmilzt in der Gegend von 290° und die C-Werte der Verbindung schwanken zwischen 86,8 und 87,4 %, während der theoretische Wert 90,2 % beträgt.

Viele Jahre später wurde von KLIEGL[2] der Fluorenäther aus 9-Chlorfluoren und Ag_2O dargestellt und als eine schneeweisse kristallisierte Substanz beschrieben, die scharf bei 228° schmilzt.

Es wurde nun beobachtet, dass durch kurzes Erwärmen des Fluorenalkohols mit Essigsäureanhydrid auf 100° tatsächlich aus 2 Mol Fluorenalkohol unter Wasseraustritt, die von BARBIER vermutete Reaktion eintritt und es konnte der von KLIEGL beschriebene Fluorenäther auf diese Weise isoliert werden. Jedoch verschlechtert längeres Erwärmen die Ausbeute rapid, kocht man mit Essigsäureanhydrid, so lässt sich keine Spur des Äthers isolieren und man erhält nur hochschmelzende schlecht kristallisierende hochmolekulare Substanzen, die auch leicht auf anderem Wege darstellbar sind. Da sie sich alle durch gemeinsame Löslichkeiten und andere Eigenschaften auszeichnen, scheint es sich hier um eine neue Klasse von Fluorenderivaten zu handeln.

---

1) l.c.
2) B.43, 2488 (1910).

V.

9-Chlorfluoren[1] und Fluorenyl-Phenylhydrazin.

Beim Kochen von 9-Acetoxyfluoren mit konzentrierter Salzsäure erhielten J.SCHMIDT und R.METZGER in schon oben erwähnter Arbeit eine Verbindung vom Sm.94°, die sie als Hydrat des Fluorenons als 9-9'Dioxy-Fluoren ansprechen. Diese Angabe ist sehr sonderbar, da das intermediär zu erwartende 9-Fluorenol durch die konzentrierte Salzsäure oxydiert werden müsste. Auffallend ist ferner, dass von der genannten Verbindung kein Acetyl- und Benzoylderivat und kein Methyläther erhalten werden konnte.

Bei genauer Wiederholung des Versuches von SCHMIDT und METZGER wurden in der angegebenen Ausbeute lange schneeweiss glänzende schmale Prismen vom Sm.91,5° erhalten, die in den Löslichkeitseigenschaften der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und der Flüchtigkeit mit Wasserdampf dem Dioxylfluoren gleichen. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Bariumcarbonat wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkohol. Lösung entstand Fluoren.

Den Beweis für das Vorliegen von Fluorenonhydrat erblicken SCHMIDT und METZGER in dem Umstande, dass beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Fluorenon entsteht. Diese Angabe ist unzutreffend. Man erhält zwar unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Rohprodukt, das in Farbe und annähernd auch im Sm. dem Fluorenon gleicht,

---

1) Vgl. R.KUHN und A.WASSERMANN, B.58, 2230 (1925).

wir konnten jedoch daraus nur unverändertes Ausgangsmaterial isolieren.

Ein mit dem angeblichen Fluorenonhydrat in allen Eigenschaften übereinstimmendes Produkt entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei ¼-stünd. Kochen von Fluorenalkohol mit starker Salzsäure.[1] Die Analyse ergibt, dass 9-Chlorfluoren vorliegt. Das Fluorenonhydrat ist aus der Literatur zu streichen und damit auch die Erörterungen über Konstitution und Farbe, die daran geknüpft wurden.

Ferner entsteht 9-Chlorfluoren in guter Ausbeute durch Verseifung des Acetoxyfluorens in Äther bei 0° durch gasförmige HCl[2], während Diphenylen-Glykolsäure unter denselben Bedingungen keinen Chlorkörper bildet.

9-Chlorfluoren bildet in Alkohol mit Phenylhydrazin erwärmt unter HCl-Austritt Fluorenyl-Phenylhydrazin, weisse Kristalle vom Sm.113°, die sich nach mehrwöchentlichem Stehen schwach gelb färben. Durch Schütteln der Chloroformlösung mit PbO_2 entsteht eine intensiv rotgelbe Färbung.

---

1) Die Bildung von 9-Chlorfluoren aus Fluorenalkohol und Salzsäure beschreibt schon KLIEGL, B.43, 2488; l.c. u.zwar S.2492; ganz analog entsteht auch 9-Bromfluoren.

2) Vgl. DUFRESNE, Bull. 1, 1233 (1907). Fluorenalkohol ist in Äther so schlecht löslich, dass ein entsprechender Versuch nicht ausgeführt wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

1.Acetylierung des Fluorenalkohols.

a) 3 g Fluorenalkohol wurden in 7 ccm Pyridin gelöst, dann 7 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt und 30 Min. auf 100° erwärmt. Dann giesst man in Wasser und kristallisiert das bald erstarrende Öl aus verd.Alk. oder verd.Essigsre. um. Sm.69-70°. Ausbeute entspricht der Theorie. Verwendet man statt Essigsäureanhydrid Acetylchlorid, so lässt man verschlossen über Nacht bei gew.Temp.stehen. Im Übrigen analog, die Ausbeute ist schlechter.

b) 1 g Fluorenalkohol in 30 g abs.Eisessig gelöst und 1 Tropfen Pyridin und 1 g Acetylchlorid zugefügt wird über Nacht verschlossen bei gew.Temp. stehen gelassen. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 80 % d.Th.

c) 3 g Fluorenalkohol in 100 g abs.Eisessig gelöst, 1 Tropfen Pyridin und 2,5 g Benzoylchlorid[1] werden 4 Tge. bei gew.Temp. verschlossen stehen gelassen. Dann wird mit Wasser versetzt, mit verd. Sodalsg. digeriert und im Übrigen wie oben aufgearbeitet. Ausbeute entspricht d.Th.

d) 1 g Fluorenalkohol werden in 10 g Acetylchlorid gelöst, nach 1 Std. mit Wasser versetzt oder das Acetylchlorid bei 50 mm abdestilliert. Aufarbeitung beidemale wie oben. Ausbeute 60 % d.Th. (Es entstehen grössere Mengen Harze).

e) In eine Lösung von Fluorenalkohol in Äther oder Aceton wird Keten[2] zuerst bei gew.Temp., dann bei je-

---

1) EINHORN u. HOLLAND, l.c.

2) Dargestellt nach SCHMIDLIN u. BERGMANN, B.43, 282 (1910).

weiligem Sp.des Lösungsmittels eingeleitet. Es kann nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

f) 20 g trockenes Fluoren werden mit 40 g Bleitetraacetat[1] in 70 ccm abs.Eisessig 1½ Stdn. auf 80° erwärmt, dann 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Man versetzt dann mit Wasser, aus dem Niederschlag kann nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

g) 2 g Fluorenalkohol und 4 g Acetylchlorid in 400 ccm abs.Äther werden 24 Stdn. bei gew.Temp. mit überschüssigem Bicarbonat stehen gelassen. Durch Aufarbeitung unverändertes Ausgangsmaterial.

h) 5 g Chlorfluoren werden mit 4 g Silberacetat in 90 ccm trockenem Benzol 8 Stdn. gekocht. Nach Aufarbeitung unverändertes Ausgangsmaterial.

i) 5 g Chlorfluoren werden mit 4 g Silberacetat in 150 ccm abs.Eisessig 7 Stdn.gekocht, filtriert, mit Wasser versetzt und wie oben aufgearbeitet. Es resultiert Acetylfluorenol. Ausbeute: 90 % d.Th.

Das auf so verschiedene Weise dargestellte 9-Acetylfluorenol wird natürlich immer durch Misch-Sm. identifiziert. Es ist leicht löslich in allen gebr. org. Lösungsmitteln.

Berechnet: M =	224	Gefunden: M =	210
% Acetyl[2] =	19,21	% Acetyl =	18,88
% C =	80,32	% C =	80,27
% H =	5,40	% H =	5,60

0,4833 g und 0,1715 g in 14,35 g Benzol $\Delta_{1,2}$ = 0,810° ; 1,076; 0,2744 g verbr. 6,02 ccm n/3-Lauge. 8,915 mg, 26,23 mg CO_2 , 4,47 mg H_2O.

---

1) Frisch dargestellt nach DIMROTH, l.c.
2) Die Acetylbestimmung wird durch Verseifung mit alk. Kalilauge durchgeführt. Hier wie auch bei allen folgenden Acetylbestimmungen ist es nicht notwendig die FREUDENBERG'schen Methode anzuwenden.

2) Darstellung des 9-Äthoxyfluorens.

Man löst 2 g Chlorfluoren und 1,8 g Silberacetat in 80 ccm abs.Alk. und kocht 10 Stdn. unter Rückfluss. Das nach Essigester riechende Filtrat wird so lange eingeengt bis Äthoxyfluoren auskristallisiert. Nach 2-maliger Umkrist. aus 90 %igem Alk. rosettenförmige Kristalle vom Sm.54°. Ausbeute: 74 % d.Th. In allen gebr.org. Lösungsmitteln leicht löslich.

Berechnet:	M = 210	Gefunden:	M = 195
	% C = 85,67		% C = 85,48
	% H = 6,72		% H = 6,64

0,306 g, 2,300 g, 2,399 g in 25,33 g Benzol Δ_1 = 0,389°. Δ_2 = 0,618°, Δ_3 = 0,857°; 0,1304 g, 0,4086 g CO_2, 0,0774 g H_2O.

Fluorenalkohol und Jodäthyl geben diese Verbindung nicht. 5 g Fluorenalkohol und 20 g Jodäthyl mit 12 g Silbercarbonat in 25 ccm abs.Alk. 3 Stdn. unter Rückfluss gekocht liefern quantitativ unveränderten Fluorenalkohol.

Analog dem Äthoxyfluoren scheint sich auch ein Methoxyfluoren darstellen zu lassen. Dieses ist eine Flüssigkeit oder ein Stoff sehr niederen Schmelzpunktes, der sich aus den gebräuchlichen org.Lösungsmitteln nicht umkristallisieren lässt und sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren lässt.

3) Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure.

Wenn man Diphenylen-Glykolsäure in Pyridin löst, so kommt man sowohl mit Acetylchlroid als auch mit Essigsäureanhydrid in der Wärme oder in der Kälte immer nur zum Acetylfluorenol, z.B.: 3 g Diphenylen-Glykolsäure werden mit 15 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 Std. am Wasserbad erwärmt. Acetoxyfluoren vom Sm. und Misch-Sm.69° entsteht in einer Ausbeute von 80 % d.Th. Zur Darstellung

der Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure wird wie folgt verfahren: a) 5 g Diphenylen-Glykolsäure in 50 ccm Acetchlorid bis zur Lösung erwärmt, werden 1 Std. stehen gelassen, dann mit Eiswasser versetzt, der gebildete Niederschlag durch Umlösen aus Methylalkohol und Wasser gereinigt. Ausbeute: 90 % d.Th.
b) 3 g Diphenylen-Glykolsäure werden in Eisessig gelöst und bei gew.Temp. 1 Tropfen Pyridin und 1,5 g Acetylchlorid zugefügt. Man lässt verschlossen 2-3 Tge. stehen und versetzt dann mit Wasser. Die sich abscheidende Säure ist analysenrein. Ausbeute: 75-80 % d.Th.

Berechnet:	C = 71,62 %	Gefunden:	C = 71,56 %
	H = 4,51 %		H = 4,51 %
Äquivalentgew.	= 268	Äquivalentgew.	= 274
% Acetyl	= 16,05	% Acetyl	= 15,86

0,1310 g , 0,3436 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

Best.des Carboxyls und Acetyls: 0,4313 g werden in 30 ccm abs.Alk. gelöst und kalt das Carboxyl titriert: 7,87 n/5 Lauge. Dann überschüssige NaOH zugefügt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Unter Einschluss eines entspr.Leerversuches Verbrauch n/5 Lauge: 7,95 ccm. Nach Abdampfen der alk.Lsg. erhält man 9-Oxyfluoren, das durch Misch-Sm. identifiziert wird.

Die Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure kristallisiert auch aus 20-30 %iger Essigsäure in verfilzten Nadeln, die sich zwischen 150 und 200° zersetzen.[1] Sie löst sich leicht in Äther, Aceton. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Chloroform, in der Kälte schwer in Toluol und Benzol und ist in Benzin unlöslich. Aus Acetylchlorid lässt sie sich in Platten umkristallisieren.

---

1) Der Zersetzungspunkt ist nicht massgebend für die Reinheit der Substanz. Er hängt vor allem von der Geschwindigkeit des Anwärmens ab, dann aber scheinbar auch von analytisch nicht nachweisbaren Beimengungen. Ähnliches gilt für alle Verbindungen, die noch besprochen werden und die keine definierten Schmelzpunkte zeigen.

Darstellung des Methylesters.

2 g Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure werden in 40 ccm abs. Äther gelöst und 10 Min. Diazzomethan[1] eingeleitet, dann lässt man verschlossen über Nacht stehen und kristallisiert aus Essigsäure um. Konst. Sm. 147-148°.[2] Ausbeute 95 % d.Th.

CO_2-Abspaltung mit Pyridin.

1 g Acetyldiphenylen-Glykolsäure wird in 5 ccm Pyridin 1 Std. auf 100° erwärmt. Dann giesst man in Wasser und arbeitet das Acetoxyfluoren wie oben auf. Sm. und Mischsm. 69°. Ausbeute: 0,8 g.

Verseifung der Acetylgruppe ohne Kohlensäureabspaltung.

2 g Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure werden in 70 ccm n/10 Lauge gelöst. Vom Ungelöstem abfiltriert und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann säuert man schwach an. äthert aus, dampft den Äther ab und kristallisiert die Diphenylen-Glykolsäure aus Toluol um (der Äther wurde auf die übliche Weise getrocknet). Sm. und Misch-Sm.: 162-163°. Freie Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure bleibt unter denselben Bedingungen unverändert.

Reaktion mit Essigsäureanhydrid.

5 g Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure werden mit je 50 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid ½, 3, 6 und 7 Stdn. unter Rückfluss gekocht; dann das Essigsäureanhydrid (das dasselbe war, wie es gleichzeitig in einem Kontrollversuch zur Darstellung der Verbindung vom Sm. 208-209° nach SCHMIDT verwendet wurde) mit Wasser versetzt und die unveränderte Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure durch Kristallisations- und Lösungseigenschaften charakterisiert. Ausserdem wurde wie oben

---

1) Dargestellt nach PECHMANN, B.28, 855 (1895).

2) Vgl. J.SCHMIDT u. R.METZGER, B.39, l.c. u.zwar S.3888.

Carboxyl und Acetyl titriert.

Gefunden: Äquivalentgew. = 273
% Acetyl = 15,33

0,3218 g, 5,90 ccm n/5 NaOH für Carboxyl
5,73 ccm n/5 NaOH (einschl. Leerversuch) für Acetyl.

Wie durch die Schwerlöslichkeit des Körpers (II) in kaltem Eisessig einerseits und die Leichtlöslichkeit der Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure in diesem Lösungsmittel andererseits leicht zu kontrollieren ist, entsteht Körper (II) nicht einmal spurenweise.

4) Darstellung und Analyse der Fluorenyl-O-Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure.

Der „Toluolkörper".

Erwärmt oder kocht man Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure mit Eisessig, so beobachtet man, nachdem zunächst Lösung eingetreten ist, bald die Bildung eines weissen Niederschlages, der sich vor allem durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkali und in fast allen gebr. org. Lösungsmitteln, ausser in heissem Eisessigsäureanhydrid oder Pyridin[1], auszeichnet. Kocht man 1-2 Min. in Alkali, so tritt spontane Lösung ein. Die Substanz zersetzt sich gegen 200°. Dieselbe Substanz entsteht, wenn man Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure kalt mit Toluol längere Zeit stehen lässt, in grösseren Mengen durch Kochen der Toluollösung. Z.B.: 4 g Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure 20 Min. mit Toluol unter Rückfluss gekocht, bilden 2 g dieses Körpers, der zur Analyse durch successives Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt wurde.

Gefunden:[2] C = 75,56 %
H = 4,06 %

0,1334 g, 0,3696 g CO_2 , 0,0484 g H_2O.

---

1) Lässt sich aber daraus nicht umkristallisieren.
2) Vgl. KLIEGL, B.1926, l.c.

Die Darstellung der Fluorenyl-O-Acetyl-Diphenylen-Glykolsäure.

2 g des „Toluolkörpers" werden mit 20 g Pyridin ¼ Std. gekocht, dann mit Wasser versetzt, das ausfallende bald erstarrende Öl mit Alkohol, Äther usw. gewaschen und mit Tierkohle und Eisessig längere Zeit gekocht. Ausbeute: 0,8 g. Sm. und Misch-Sm., mit dem nach SCHMIDT dargestellten Präparat, 207-208° [1]. Die Verbindung löst sich nicht in Äther, Aceton, Ligroin, Methylalkohol und Alkohol, ist in kaltem Benzol so gut wie unlöslich (Molekulargewichtsbestimmung von SCHMIDT und METZGER!) ebenso in Toluol und lässt sich aus Eisessig, Amylalkohol und Xylol umkristallisieren; sie löst sich leicht in Chloroform und Bromoform.

Zur Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform (D.A.B.5) wurde letzteres zweimal rektifiziert, das erstemal über $CaCl_2$, das zweitemal im CO_2-Strom.

Gefunden: M = 423

0,1906 g, 0,1757 g, 0,2286 g in 64,92 g Bromoform
$\Delta_{1,2,3}$ = 0,097°, 0,194°, 0,319°.

Die zahlreichen Analysen, die mit Material ausgeführt wurden, das aus Eisessig umkristallisiert war, liefert im Vergleich zu der von KLIEGL bewiesenen Formel zu tiefe C-Werte. KLIEGL und Mitarbeiter sind der Ansicht, dass es sich um eingeschlossenes Lösungsmittel handele. Dagegen sprechen übereinstimmende Verbrennungswerte, die wir erhielten, ferner die Tatsache, dass das Analysenmaterial feinst gepulvert, über KOH konstant getrocknet wurde. Die ausgeführten Analysen stehen z.B. mit einem Gehalt von ⅛ Mol Kristalleisessig nicht in Widerspruch.

---

1) Alle Sm. unkorrigiert.

Für $C_{29}H_{20}O_4 + 1/8\ C_2H_4O_2$ berechnet: C = 79,81 %
H = 4,80 %

Gefunden: C = 79,68; 79,63 %
H = 4,71; 4,66 %

0,1070 g, 0,1368 g, 0,3126 g und 0,3994 g CO_2
0,0430 g und 0,0570 g H_2O.

Wenn es sich um Kristalleisessig handelt, so ist allerdings nicht erklärt, wieso selbst im PREGEL'schen Block bei 150° keine Gewichtsabnahme zu konstatierem ist.

Als man nach Angabe KLIEGs Material verwendete, das aus Xylol[1)] umkristallisiert war, konnten seine Werte vollkommen bestätigt werden.

Gefunden: C = 80,82; 80,75 %
H = 4,83; 4,87 %

Einwage: 0,1093; 0,0896 g; 0,3239 g; 0,2653 g CO_2
0,0472; 0,0390 g H_2O.

II.

1. Darstellung der Fluorenyl-O-Propionyl-Diphenylen-Glykolsäure.

5 g Diphenylen-Glykolsäure werden mit 50 ccm Propionsäureanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluss gekocht, dann zersetzt man mit viel Wasser, dekantiert das ausgeschiedene Öl und kocht dasselbe mit Alkohol aus (Verarbeitung des alkohol.Filtrates, siehe unter 2.). Es bleibt ein weisses Kristallpulver zurück, das aus wenig Eisessig umkristallisiert wird. Konst.Sm.199-200°.

Für $C_{30}H_{22}O_4$ berechnet: C = 80,68 %
H = 4,97 %

Gefunden: C = 80,21 %
H = 5,07 %

3,907 mg, 11,49 mg CO_2, 1,77 mg H_2O.

---

1) Käufliches Xylol über Na destilliert.

2. Darstellung des 9-Propionyl-Fluorenols.

a) Das alkoholische Filtrat wird eine Zeit lang mit Tierkohle gekocht, dann eingeengt und etwas mit Wasser verdünnt. Ausbeute: 4 g.

b) 5 g Fluorenalkohol werden mit 2,7 g Propionylchlorid in 60-70 ccm Pyridin ½ Std. am Wasserbad erwärmt, dann in Wasser gegossen, schwach angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird erst mit sehr verd.HCl, dann mit H_2O geschüttelt und getrocknet; man lässt abdunsten und kristallisiert aus Alkohol[1] um. In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich etwas unangegriffener Fluorenalkohol. Ausbeute: an Propionylchlorid 3 g. Sm. und Misch-Sm. beider Präparate 57°.

Berechnet: C = 80,64 % Gefunden: C = 80,73 %
H = 5,93 % H = 5,95 %

0,1177 g; 0,3484 g CO_2; 0,0626 g H_2O.

III.

1. Darstellung des 9-Benzoyl-Fluorenols.

Fluorenalkohol lässt sich mit Benzoylchlorid in Äther gelöst nach Zusatz von Lauge nicht benzoylieren. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, in denen sowohl die Ätherkonzentration, als die Laugenkonzentration, als auch die Dauer des Einwirkens variiert wurden. Z.B.: 3,6 g Fluorenalkohol und 4 g Benzoylchlorid wurden in 800 ccm Äther gelöst und 400 ccm 20-%ige Lauge zugefügt. Man kochte 22 Stdn. unter Rückfluss und lässt 36 Stdn. bei gew. Temp. stehen. Dann trocknet man den Äther und lässt kalt abdunsten. Ausbeute: 3,5 g unverändertes Ausgangsmaterial.

---

1) kleine Blättchen.

Zur Darstellung des Benzoylfluorenols verfährt man wie folgt: 2 g Fluorenalkohol und 2 g Benzoylchlorid werden in 10 ccm Pyridin gelöst und über Nacht bei gew.Temp. stehen gelassen. Man versetzt mit viel H_2O und kristallisiert das rasch erstarrende Öl aus Alkohol um. Kleine Würfelchen in allen gebr.org. Lösungsmitteln leicht löslich. Sm.100-101°. Ausbeute: 90 % d.Th.

2. Darstellung der Benzoyl-Diphenylen-Glykolsäure.

1 g Diphenylen-Glykolsäure wird in 75 ccm abs. Äther gelöst, 1 Tropfen Pyridin und 1 g Benzoylchlorid zugefügt und über Nacht bei gew.Temp. stehen gelassen. Man lässt den Äther abdunsten und kristallisiert um. Aus Alkohol in sechseckigen Blättchen, aus Essigsäure in Rhomben; H_2O unlöslich. Zersetzungspunkt ca.160°. Ausbeute: 80 % d.Th.

Berechnet: C = 76,34 % Gefunden: C = 76,21 %
H = 4,27 % H = 4,07 %

0,0927 g; 0,2716 g CO_2; 0,0353 g H_2O.

Das Natriumsalz dieser Säure ist in kaltem H_2O schwer löslich, in der Wärme löst es sich; kocht man, so entsteht Benzoylfluorenol. Sm. und Misch-Sm. 101°.

3. Darstellung der Formyl-Diphenylen-Glykolsäure.

5 g Diphenylen-Glykolsäure werden mit 50 g wasserfreier Ameisensäure 3 Stdn. unter Rückfluss gekocht, die rote Lösung mit Wasser versetzt und der Niederschlag durch Lösen im kalten Alkali und Ausfällen mit Säure gereinigt; löslich in Alk., Eisessig, Essigsäureanhydrid, Pyridin und Amylalkohol.

Äquivalentgew.[1] ber. = 254; gef. = 264.

0,2149 g verbrauchen 4,01 n/5 NaOH.

---

1) Zur Titration wird in abs.Alkohol gelöst.

Die Lösung des Alkalisalzes in Wasser verliert beim schwachen Erwärmen der Lösung CO_2 und geht in eine amorphe, sich bei ca. 250° zersetzende Verbindung über, die ausser in Pyridin und Essigsäureanhydrid in der Hitze in allen gebr. Lösungsmitteln unlöslich ist.

IV.

1) Darstellung des Fluorenyläthers.

8 g Fluorenalkohol werden in frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und vom Moment der Lösung an 10 Min. am Wasserbad erwärmt.[1] Man versetzt dann mit Wasser, lässt über Nacht stehen, erwärmt und filtriert. Der getrocknete Rückstand wird wiederholt aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Ausbeute: 0,5 g. Konst. Sm. 229°. Der Misch-Sm. mit einem Präparat, das nach KLIEGL'scher Angabe[2] dargestellt wurde, zeigt keine Depression.

2) Hochmolekulare Fluorenderivate.

a) 0,5 g 9-Chlorfluoren und 0,05 g $ZnCl_2$ werden 1 Std. auf 100° erwärmt. Man giesst in Wasser und wäscht mit versch. Lösungsmitteln gründlich aus.

b) 3 g Fluorenalkohol und 1 g $ZnCl_2$ werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid ½ Std. am Wasserbad erwärmt; weitere Verarbeitung wie oben.

Beide Körper zersetzen sich bei 230-250°; sind rein weiss, unlöslich in Äther, Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol. Körper b) Molekulargew. gef. = 540.

0,2222 g; 0,1894 g; 0,1300 g in 14,73 g Benzol.
$\Delta_{1,2,2}$ = 0,145°; 0,259°; 0,328°.

---

1) Erwärmt man nur 5 Min. oder Zeiten, die grösser sind als 10 Min., so verschlechtert sich in beiden Fällen die Ausbeute.
2) KLIEGL, l.c. B. 43, 2488

V.

1. Darstellung des 9-Chlorfluorens („Dioxyfluorens" nach SCHMIDT und METZGER).

Man verfährt genau nach der Angabe der Autoren.
Ausbeute: 60 % d.Th. Sm. 91,5°.

2. Darstellung des 9-Chlorfluorens aus Fluorenalkohol und Salzsäure.

3 g Fluorenalkohol und 40 ccm konz.HCl werden ¼ Std. unter Rückfluss gekocht, dann wird mit Wasser versetzt und aus 96-%igem Alkohol umkristallisiert.
Ausbeute: 75 % d.Th. Sm. und Misch-Sm. 91,5°.

3. Darstellung des 9-Chlorfluorens aus Acet-oxy-Fluoren und HCl-Gas.

3 g 9-Acet-oxy-Fluoren werden in 100 ccm abs. Äther gelöst und 6 Stdn. trockenes HCl-Gas bei 0° eingeleitet. Der Äther wird entfernt und wie oben aufgearbeitet.
Ausbeute: 85 % d.Th. Sm. und Misch-Sm. 91,5°.

Berechnet:		Gefunden:	
M =	198	M =	193
C =	77,80 %	C =	77,69 %
H =	4,52 %	H =	4,78 %
Cl =	17,68 %	Cl =	17,69; 17,62%

0,3435 g; 0,3989 g; 0,3538 g in 17,61 g Benzol.
$\Delta_{1,2,3}$ = 0,421°; 1,086°; 1,565°.
21,735 mg; 81,900 mg CO_2; 9,325 mg H_2O.
0,199 g; 0,2582 g; 0,1406 g und 0,1840 g AgCl.

4. Darstellung von 9-Bromfluoren.

Ebenso wie unter 2 werden 1 g Fluorenalkohol in 13 ccm 40-%iger HBr unter Rückfluss gekocht. Man zersetzt mit Wasser und kristallisiert aus verd.Alkohol um. Konst.Sm. 103°.

5. Reduktion des 9-Chlorfluorens zu Fluoren.

Die alkoholische Lösung des 9-Chlorfluorens wird mit überschüssigem 1-%igen Na-Amalgam 4 Stdn. in der Kälte stehen gelassen, dann mit Wasser versetzt und filtriert (Filtrat gibt nach Ansäuern mit HNO_3 AgCl). Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert, Sm. und Misch-Sm. mit Fluoren 114°.

6. 9-Chlorfluoren und Essigsäureanhydrid.

2 g 9-Chlorfluoren werden mit 55 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluss gekocht, wobei die Lösung sich intensiv gelb färbt. Man fügt 80 ccm abs. Alkohol zu und kocht weitere 4 Stdn. Der Essigester wird abdestilliert, das getrocknete Rohprodukt schmilzt unscharf bei 88°. Nach Umkristallisation aus Alkohol und Tierkohle 1,9 g unverändertes 9-Chlorfluoren. Sm. und Misch-Sm. 91,5°.

7. Darstellung von Fluorenyl-Phenylhydrazin.

3 g 9-Chlorfluoren werden mit 3 g frisch dest. Phenylhydrazin in Alkohol gelöst und 4-5 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Dann versetzt man mit viel Wasser, kühlt und filtriert (im Filtrat lässt sich HCl nachweisen). Der Rückstand wird wiederholt aus Alkohol und Tierkohle umkristallisiert. Konst. Sm. der schneeweissen Kristalle 113°. Ausbeute: 70 % d.Th.

Berechnet:	C = 83,79 %	Gefunden: C = 83,87 %
	H = 5,93 %	H = 6,23 %
	N = 10,29 %	N = 10,65 %

3,954 mg; 12,16 mg CO_2; 2,20 mg H_2O.
3,714 mg; 0,365 ccm (ohne Abzug) N bei 22° und 712 mm.

LEBENSLAUF.

Ich bin am 4.Dezember 1901 in Wien geboren als Sohn des Schriftstellers Jakob Wassermann und seiner Frau Julie, geb. Speyer. Ich besuchte in Wien die Volksschule und das Realgymnasium und begann an der dortigen Universität im Herbst 1920 das Studium der Chemie. Im Herbst 1922 immatrikulierte ich mich an der Universität München und vollendete meine analytische Ausbildung in der Abteilung des Herrn Professor Dr.HÖNIGSCHMIDT. Meine organischen Arbeiten führte ich in der Abteilung des Herrn Professor Dr.SCHMIDT aus. Ich unterzog mich mit Erfolg den beiden Teilen der Verbandsprüfung und begann im Frühjahr 1925 meine Doktorarbeit.